

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. MARCEL ANDRÉ

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude Stéréochimique du Noyau Cyclohexanique.

2^e THÈSE. — Les Persels.

Soutenues le 31 octobre 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. A. TRAVERS.

Examineurs { MM. R. CORNUBERT.
C. COURTOT.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

1936

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. MARCEL ANDRÉ

Ingénieur Chimiste I. C. N.
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude Stéréochimique du Noyau
Cyclohexanique.

2^e THÈSE. — Les Persels.

Soutenues le 31 octobre 1936, devant la Commission d'examen

Président : M. A. TRAVERS.
Examineurs { MM. R. CORNUBERT.
C. COURTOT.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}
51-57, RUE SAINT-GEORGES

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN.

Doyen honoraire: M. LEAU.

**Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
GUYOT, DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.**

**Maitres de Conférences honoraires: MM. FÉRÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.**

Professeurs :

MM.

CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT.....	Electrotechnique.
GAIN.....	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
N... ..	Chimie.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie organique.
LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
N... ..	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
LAFFITTE.....	Chimie minérale.
CHEVALLIER.....	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.

Maitres de Conférences :

MM. RAYBAUD.....	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.
LAPORTE.....	Physique.

Chargé de Cours :

M. DUBREIL... .. Analyse supérieure.

Secrétaire : M. N...



A MES PARENTS

*Témoignage d'affection et de fidèle
reconnaissance,*

A MON MAÎTRE

MONSIEUR R. CORNUBERT

Professeur à la Faculté des Sciences
Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux et reconnaissant.

AVANT-PROPOS

Ce travail, dont le thème nous a été fourni par M. le professeur Cornubert, doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, a été entièrement effectué dans son laboratoire, sous sa haute et bienveillante direction.

Que notre cher Maître veuille bien recevoir ici l'expression de notre profond respect et de notre reconnaissance la plus vive pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer et la formation que nous avons acquise sous sa très paternelle direction au cours de ces deux années.

Nous prions M. Travers, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, qui accepta d'être président du jury de notre thèse, d'agréer nos sentiments de reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Que M. le professeur Courtot soit ici remercié d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Nous exprimons également toute notre gratitude à la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc pour les facilités qu'elle nous a accordées et grâce auxquelles nous avons pu entreprendre ce travail.

Que notre bon camarade A. Strébel soit remercié pour l'entrain avec lequel il n'a cessé de nous rendre de multiples services au laboratoire.

Nous remercions de même nos camarades Diébold, Thiesse, Aubertein, Joly pour la serviabilité dont ils ont toujours fait preuve.



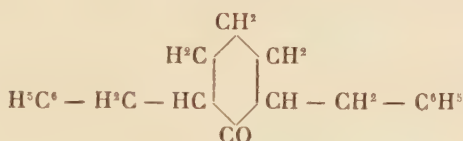
Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE
DU NOYAU CYCLOHEXANIQUE

INTRODUCTION

Il a été décrit précédemment trois corps répondant à la composition d'une $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone :



fondant respectivement à 122°, 103° et 55°.

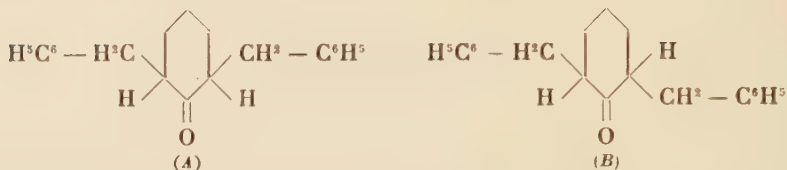
La première, F 122°, découverte par Borsche et réobtenue par MM. Cornubert et Borrel dans l'hydrogénation catalytique de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118° au platine ou au nickel.

La seconde, fondant à 103°, obtenue par ces auteurs lors d'une hydrogénation de dibenzylidène-cyclohexanone F 118° par un platine, ainsi que par benzylation de l' α benzyl-cyclohexanone, dans ce dernier cas avec un rendement de 1 % (résultat confirmé par MM. Cornubert et Sarkis).

La troisième, fondant à 55°, isolée par MM. Cornubert et De Demo lors de l'hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118° par le nickel formique.

Or, si nous utilisons la théorie de Van Baeyer qui accorde au cyclohexane la constitution d'un noyau hexagonal plan et tendu, il n'y a que deux possibilités pour

représenter l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone, l'une étant l'isomère cis (A), l'autre l'isomère trans (B).



Si donc, nous arrivions à montrer que les trois corps fondant respectivement à 122°, 103° et 55° sont bien des isomères (et en particulier ne sont pas des formes cristallines) du même coup apparaîtrait l'insuffisance de la théorie Von Baeyer pour le calcul des isomères en série cyclohexanique monocyclique.

On sait, en effet, que la théorie de la tension de Von Baeyer ne correspond plus à certains faits qui s'interprètent par la théorie des noyaux gauches et non tendus de Sachse-Mohr, et qu'on est cependant obligé jusqu'ici de faire encore appel à elle pour le calcul du nombre des isomères chez les corps monocycliques. La théorie de Sachse-Mohr, au contraire, fait prévoir plus de deux $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones.

Rechercher la nature exacte des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones précédemment décrites et contribuer ainsi à l'étude stéréochimique du noyau cyclohexanique, tel a été le thème de notre travail, que nous résumerons de la manière suivante.

PREMIÈRE PARTIE

DIFFÉRENCIATION DES α α' DIBENZYL- CYCLOHEXANONES F 122° — F 103° ET F 55°

CHAPITRE PREMIER

Obtention des corps F 122° et F 55°.

Ces deux cétones ont été isolées par hydrogénation catalytique de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118° par les nickels formiques. Les rendements moyens sont de 62 % pour le corps F 122° et 20 % pour le corps F 55°, le reste étant formé par des huiles. Nous avons réalisé 233 opérations, dont nous avons essayé de dégager quelques remarques d'ordre catalytique, sur lesquelles nous n'insisterons pas dans cette introduction.

En particulier nous avons cherché l'influence de divers facteurs sur les proportions relatives des deux cétones F 122° et F 55°, mais nous n'avons constaté que des différences trop faibles pour justifier un mode opératoire spécial.

De plus, la quantité d'huile obtenue à chaque opération d'hydrogénation semble indépendante de tous ces facteurs de catalyse (de 0,7 à 1 gr. pour 10 gr. de matière première).

CHAPITRE II

Etude des transformations mutuelles des dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°

**(soit sous l'influence
de réactifs soit par action de la chaleur)**

Nous avons repris cette question sommairement examinée par MM. Cornubert et De Demo et avons opéré sur des quantités plus fortes de matière. Nous avons pu établir nettement que sous diverses influences, un équilibre s'établit entre ces deux corps.

Ainsi, en solution alcoolique, en chauffant au reflux en présence de soude ou d'éthylate de sodium, on trouve à l'équilibre 78 % de cétone F 122° à côté de 22 % de cétone F 55°, qu'on parte soit de cétone F 122°, soit de cétone F 55°. En milieu chlorhydrique, les proportions sont pratiquement les mêmes : 77 % de cétone F 122° à côté de 23 % de cétone F 55°.

De plus, comme l'ont indiqué MM. Cornubert et De Demo, la distillation dans le vide suffit à transposer ces deux cétones l'une dans l'autre. De nombreux essais effectués soit sur le corps F 122°, soit sur le corps F 55° dans des conditions aussi identiques que possible, ont montré que, à 245° sous 11 mm. de mercure on trouve, dans le produit de distillation, 65 % de cétone F 122° à côté de 35 % de cétone F 55°.

Nous avons d'ailleurs utilisé la distillation de la cétone F 122° pour préparer des quantités importantes de cétone F 55°, les distillations successives de la cétone F 122°

pouvant permettre de transformer intégralement celle-ci en cétone F 55°, tandis que l'hydrogénation catalytique de la dibenzylidène-cyclohexanone ne fournit que 20 % de corps F 55°.

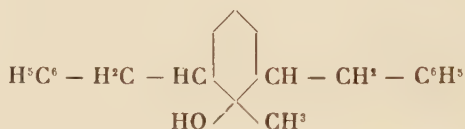
Cette étude des transformations nous a fait connaître les conditions de stabilité de chacun des corps F 122° et F 55° et nous a permis d'établir que les seules méthodes utilisables pour tenter d'obtenir des dérivés des cétones F 122° et F 55° sont des réactions douces ne nécessitant qu'une température inférieure à 80° et ne faisant pas emploi de corps basiques ou acides.

Deux types de réaction répondent à ces desiderata : L'action des magnésiens et la réduction complétée par le platine. Il fallait en effet préparer des dérivés de ces corps et les comparer. Si les dérivés étaient différents, il y avait toutes chances pour que ces deux corps représentent des isomères, si les dérivés étaient identiques il y avait toutes chances pour que ces corps soient des formes cristallines. (On ne peut être plus absolu, car on ne peut exclure la possibilité d'une transposition avant la réaction, sous l'influence du réactif utilisé pour réaliser cette dernière.)

CHAPITRE III

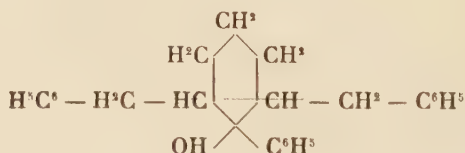
Action des organomagnésiens sur les cétones F 55° et F 122°.

La cétone F 55° a engendré un alcool tertiaire fondant à 89° et répondant à la formule :



Mais nous n'avons pas pu isoler la moindre trace de corps cristallisé avec la cétone F 122°.

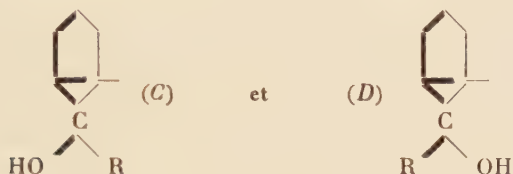
Par contre, avec le bromure de phényl-magnésium, les deux $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° ont engendré deux alcools tertiaires fondant à 110°, de formule :



Mais le mélange de ces deux corps a fondu à 92°; ce sont donc des corps différents. Nous avons aussi tenté l'action du bromure de benzyl-magnésium, mais ni l'une ni l'autre des deux cétones n'a formé de dérivé solide.

Ainsi l'action de l'iodure de méthyl-magnésium d'une part, et, plus nettement encore, celle du bromure de phényl-magnésium nous ont conduit à des résultats différents, par action sur les cétones F 122° et F 55°.

Cela ne suffisait cependant pas pour affirmer que les corps F 122° et F 55° soient des isomères et non des formes cristallines. En effet, l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone cis peut donner deux alcools tertiaires de formules :



et l'on ne pouvait exclure d'une façon absolue la possibilité suivante, bien que sa probabilité soit très faible : les corps F 122° et F 55° pourraient être des formes cristallines conduisant par action du bromure de phényl-magnésium l'une à l'alcool tertiaire C, l'autre à l'alcool tertiaire D; *a priori* des formes cristallines conduisent aux mêmes dérivés dans des conditions identiques.

Cette incertitude a été levée par l'étude des produits d'hydrogénation totale (voir plus loin), mais avant de les décrire notons que cette action des magnésiens a montré aussi que l'un des deux corps F 122° ou F 55° ne représente pas une forme énolique, l'autre étant une forme cétonique.

CHAPITRE IV

Hydrogénation totale des $\alpha\alpha'$ dibenzyl- cyclohexanones F 122° et F 55°.

Par hydrogénation de la cétone F 122° nous avons ré-obtenu la cétone F 78° de M. De Demo qui donne une oxime F 95° et une semi-carbazone F 157°; par réduction de cette cétone, on aboutit à deux alcools saturés fondant à 73° (de phényl-uréthane F 149°) et à 92° (de phényl-uréthane F 136°); tandis que l'hydrogénation par le noir de platine de la cétone F 55° nous a fourni un alcool F 58°-61° dont l'oxydation a conduit à une cétone liquide donnant les mêmes dérivés (oxime F 95° et semi-carbazone F 166°) que la cétone F 78° et se transforment en cette dernière sous l'influence d'un acide minéral. Cette huile est d'ailleurs identique à celle obtenue par distillation sous vide de la cétone F 78°; la réduction de ces deux huiles nous a donné l'alcool F 58°-61° préparé par hydrogénation de la cétone F 55°.

Cet alcool, difficile à purifier (il contient encore 10 % d'alcool F 73° venant de traces de cétone F 122°, alcool qui s'est accumulé par enrichissement dans les têtes de cristallisation que constitue précisément l'alcool F 58°-61°) donne une phényl-uréthane F 103° qu'on ne peut confondre avec un mélange des deux phényluréthanes F 136° et F 149° issues des alcools F 92° et F 73°, car aucun de ces mélanges ne fondait aussi bas. De même aucun mélange des alcools F 73° et F 92° n'a donné de point de fusion voisin de 58°-61°.

Malgré des passages entre les deux groupes de dérivés des cétones F 55° et F 122°, dues à des transpositions des cétones l'une dans l'autre, nous avons abouti à des résultats nettement différents à partir de l'un ou l'autre corps, ce qui, en accord avec les autres résultats acquis, nous permet de considérer les deux corps F 55° et F 122° comme des stéréoisomères.

CHAPITRE V

Obtention et hydrogénation de la dihexalydrobenzylidène-cyclohexanone F 93°.

Nous avons voulu vérifier par une synthèse directe que les produits d'hydrogénation au noir de platine des cétones F 122° et F 55° ne contenaient plus de liaisons doubles nucléaires. Après avoir mis au point la préparation de l'aldéhyde cyclohexane-carbonique et sa combinaison avec la cyclohexanone, nous avons hydrogéné au nickel formique la seule dihexahydrobenzylidène-cyclohexanone F 93° obtenue, et nous avons retrouvé la cétone F 78°, une hydrogénation au noir de platine nous ayant fourni les alcools F 73° et 92° dérivant de cette cétone.

Ces résultats nous permettent donc d'affirmer que les alcools F 73° et 92° dérivent bien de la cétone F 78° et que, d'autre part, les substituants sont totalement saturés, ce qu'une analyse ne nous permettait pas d'affirmer en toute rigueur, étant donné la faible variation du poids moléculaire.

CHAPITRE VI

Oximes et amines des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones.

Dans le but d'essayer de compléter nos idées sur la stéréochimie des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones nous avons repris l'étude des oximes et examiné leur transformation en amines, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide.

A. — Oximes.

Nous avons profité de la nécessité dans laquelle nous trouvions de préparer une certaine quantité de chaque oxime, pour reprendre systématiquement leur préparation à partir de la cétone F 122°; les travaux de MM. Cornubert et De Demo n'ayant pas éclairé tous les points.

Rappelons qu'elles fondent respectivement à 183° et 92° et que M. Cornubert a montré qu'il existe, de l'oxime F 92°, une forme cristalline fondant à 114°.

MM. Cornubert et De Demo avaient obtenu l'oxime F 183°, mais avec des rendements totalement différents, en traitant la cétone F 122° par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude à raison de 10 molécules de ces réactifs pour une de cétone; toutes les autres méthodes d'oximation (sel de Crismer, ou chlorhydrate d'hydroxylamine associé à l'un des corps suivants : acétate de sodium, carbonate de calcium, bicarbonate de sodium) n'avaient donné que l'oxime F 92°, dans certains cas à côté de faibles quantités d'oxime F 183°.

Nous avons longuement réexaminé la préparation en présence de soude; en répétant 21 fois le mode opératoire ci-dessous indiqué, nous avons eu des rendements très variés en oxime F 183°; 16 fois le rendement a été nul, c'est-à-dire que l'oxime F 114° s'était formée avec un rendement de 80 %; les autres opérations ont donné l'oxime F 183° avec des rendements respectifs de 0,5, 0,7, 1, 30, 33 %, le reste étant formé par l'oxime F 114°. Or, MM. Cornubert et Borrel, puis MM. Cornubert et De Demo ont pu atteindre des rendements de 80 %.

Une étude systématique de la quantité de soude à employer a montré qu'en utilisant une proportion de soude inférieure à 10 molécules pour 10 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et une de cétone, on ne fait que l'oxime F 114° et que dans l'ensemble le rendement en oxime F 183° augmente parallèlement à l'excès de soude pour atteindre 60-85 % avec 30 molécules de soude, 10 de chlorhydrate d'hydroxylamine et une de cétone.

Tout ce travail systématique avait été effectué sur de faibles quantités de cétone F 122° (3,1 gr.); or, voulant opérer sur de plus fortes quantités d' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones (62 gr.), nous avons fait réagir une quantité insuffisante de soude (7 et 5 molécules au lieu de 10) sur 62 gr. de cétone F 122° et nous avons obtenu l'oxime F 183° avec des rendements de 60-70 % à côté d'oxime F 114°.

De plus, la méthode à l'acétate de sodium, qui jusqu'ici n'avait donné que de l'oxime F 114°, nous a également fourni l'oxime F 183°, mais seulement dans les mélanges issus de l'action des magnésiens sur les cétones F 122° et F 55°; avec les cétones pures, nous avons obtenu l'oxime F 114° avec un rendement de 75 %.

Le sel de Crismer n'a aussi fourni que l'oxime F 114°, ce qui confirme les résultats de MM. Cornubert et Borrel

et de MM. Cornubert et De Demo, mais ceux-ci l'avaient isolée sous la forme F 92° que nous n'avons pu retrouver.

Ainsi la méthode à la soude reste aléatoire au point de vue de la nature de l'oxime formée, malgré l'étude systématique à laquelle nous nous sommes livré.

B. — Amines.

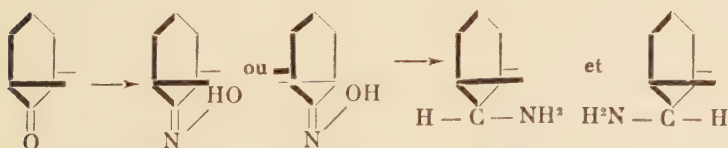
Nous avons transformé ces oximes en amines, soit par action du sodium et de l'alcool amylique, soit par hydrogénation catalytique au platine dans l'acide acétique.

L'hydrogénation de l'oxime F 114° nous a donné une amine d'acétate F 162° en milieu alcalin et une amine d'acétate F 170° en milieu acide.

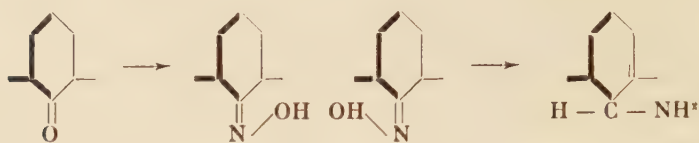
L'hydrogénation de l'oxime F 183° nous a conduit en milieu alcalin à une amine d'acétate F 144°. Mais nous n'avons pas obtenu d'amine par réduction au noir de platine, même en opérant sous une pression de 40 kgcm² et même en présence d'acide chlorhydrique fumant.

Le résultat obtenu à partir de l'oxime F 114° montre qu'elle relève d'une cétone cis, mais l'échec de l'hydrogénation catalytique de l'oxime F 183° nous empêche de corroborer cette conclusion.

En effet, en utilisant la représentation plane de Von Baeyer, une cétone cis doit donner une oxime racémique (d'après les expériences de Mills) (l'OH étant dans le plan du noyau cyclohexanique) dont l'hydrogénation peut fournir deux amines :



tandis qu'une cétone trans doit donner une oxime racémique dont l'hydrogénation ne peut fournir qu'une seule amine :



Jusqu'à réussite de l'hydrogénation catalytique de l'oxime F 183° au noir de platine, nous pensons, et cette conclusion provisoire se transformera peut-être en certitude, que l'oxime F 114° (ou 92°) relève d'une cétone cis; or, l'hypothèse de travail de MM. Cornubert et De Demo fait dériver l'oxime F 114° de la cétone F 122°. S'il en est ainsi, cette cétone (ou son produit d'hydrogénation des liaisons doubles benzéniques) doit permettre la préparation de deux alcools, ce qui est le cas. La cétone F 78° d'hydrogénation de la cétone F 122° donne en effet deux alcools F 73° et F 92°, tandis que la cétone F 55° jusqu'ici, tout au moins, n'en a fourni qu'un par hydrogénation.

CHAPITRE VII

$\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone — F 103°.

Après avoir repris dans diverses conditions l'hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118° par le noir de platine, dans l'espoir de retrouver la cétone F 103° obtenue une seule fois par ce moyen, nous avons repris les essais de MM. Cornubert et Maurel qui ont préparé cette cétone par dibenzylation de la cyclohexanone; contrairement à notre attente, nous n'avons pas trouvé de corps F 103°, mais avec un rendement très faible la dibenzyl-cyclohexanone F 122° à côté de la dibenzyl-cyclohexanone dissymétrique F 53°-54°. Malgré la répétition exacte du mode opératoire, et en utilisant des réactifs soigneusement purifiés, nous n'avons pu obtenir de corps F 103°, mais trois fois nous sommes retombé sur la cétone F 122°; ajoutons que nous avons essayé de faire l'alcool secondaire de cette cétone F 103° en utilisant le sodium et l'alcool absolu, mais deux essais nous ont redonné la cétone initiale inaltérée, cette étude est donc à continuer.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE COMPARÉE DES DIBENZYL ET DES DITOLYL-CYCLOHEXANONES

Ayant montré qu'il y avait équilibre entre les $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° et qu'il y avait transformation sous l'influence de divers réactifs entre les $\alpha\alpha'$ dihexahydrobenzyl-cyclohexanones F 78° et liquide, nous avons cherché à étendre ces notions de transpositions à d'autres cyclohexanones substituées en α et α' . Par condensation de l'aldéhyde paratoluique et de la cyclohexanone, nous avons obtenu une ditolylidène-cyclohexanone qui, hydrogénée au nickel, nous a fourni deux diparatolyl-cyclohexanones F 114° et F 87° sur lesquelles nous avons repris les mêmes essais de transposition que sur les cétones F 122° et F 55°.

Soit sous l'influence de la température, soit sous celle des réactifs chimiques (éthylate de sodium, acide chlorhydrique) nous avons obtenu des équilibres très nets entre les deux cétones F 114° et F 87° (en moyenne 70 % de corps F 114° à côté de 27 % de corps F 87°).

Ces phénomènes de transposition ne s'observent donc pas qu'avec les $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones ou leurs produits d'hydrogénation.

Décrivons maintenant le détail de nos expériences.

PREMIÈRE PARTIE

Différenciation des $\alpha \alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122°, F 103° et F 55°.

MATIERE PREMIERE

Notre matière première a été la dibenzylidène-cyclohexanone F 118°, que nous avons préparée par le procédé suivant, indiqué par M. De Demo, procédé que nous avons complété sur certains points de détail.

A une solution de 4 gr. de soude dans 50 gr. d'eau, on ajoute 105 cc. d'alcool à 95° et verse ce liquide dans le mélange de 10 gr. de cyclohexanone et de 24 gr. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillé. Au bout de quelques minutes la masse jaunit et se prend en masse; on laisse en contact à la température ordinaire pendant trois heures; le rendement est alors aussi élevé que lorsqu'on prolonge le contact pendant 24 heures.

Puis la masse précipitée dans l'eau est portée pendant quelque temps à 40° pour accélérer la floculation du produit cherché; on essore et après purification dans l'alcool à 95° bouillant on obtient un corps fondant à 118° avec

un rendement de 80-85 %. L'aspect est variable suivant les préparations; nous avons obtenu des cristaux formés de longues aiguilles jaune pâle enchevêtrées pour donner une sorte de feutre; d'autres fois ils se présentaient sous un aspect grenu, la couleur jaune tirant alors sur le rouge.

CHAPITRE PREMIER

OBTENTION DES CORPS F 122° ET F 55°

A. — Hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118°.

Cette hydrogénation nous a fourni des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°; mais nous commençons par quelques remarques sur l'hydrogénation catalytique par les nickels formiques, remarques dégagées de 233 opérations.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

La solution de 10 gr. de dibenzylidène-cyclohexanone F 118° dissous dans 150 cc. d'alcool éthylique ordinaire est portée électriquement à 72°-75° et agitée en présence d'hydrogène avec du nickel provenant de la décomposition par la chaleur de formiate de nickel.

Lorsque la quantité d'hydrogène nécessaire (1.500 cc.) est fixée, on cesse d'agiter, le catalyseur tombe au fond et par siphonnage on retire l'alcool contenant les produits hydrogénés. On recharge l'appareil en ajoutant une solution de 10 gr. de corps F 118° dans 150 cc. d'alcool à 95°.

De la solution alcoolique extraite on retire par cristallisations successives un corps fondant à 122° à côté d'un corps beaucoup plus soluble dans l'alcool et fondant à 55°. En fin de cristallisation on trouve des huiles.

D'un essai à l'autre, les corps utilisés étaient aussi identiques que possible, le corps F 118° était comparé à un échantillon type (point de fusion du mélange), l'alcool venait de la distillation du solvant des opérations précédentes, l'hydrogène était employé tel qu'il sortait des bombes.

Nous avons fait les constatations suivantes :

a) VIE COMPARÉE DES CATALYSEURS.

Au fur et à mesure que le catalyseur travaille, le diamètre de son grain augmente et les décantations, longues au début (le nickel restant en suspension sous forme d'un brouillard ténu), se font avec grande facilité au moment où son activité commence à baisser.

Voici un tableau résumant le nombre d'opérations faites par chaque catalyseur.

NUMÉRO du cataly- seur	NOMBRE d'opé- rations	NUMÉRO du cataly- seur	NOMBRE d'opé- rations	NUMÉRO du cataly- seur	NOMBRE d'opé- rations
1	4	14	2	27	6
2	7	15	0	28	5
3	6	16	7	29	7
4	4	17	11	30	5
5	4	18	5	31	8
6	3	19	10	32	6
7	10	20	5	33	7
8	1	21	1	34	15
9	3	22	4	35	21
10	2	23	3	36	11
11	3	24	6	37	22
12	6	25	12		
13	3	26	1		

Les possibilités des catalyseurs sont donc très variables. Il faut cependant remarquer l'extraordinaire activité des quatre derniers catalyseurs pris dans un flacon

de formiate de nickel presque vide; les catalyseurs faits avec le début de ce flacon n'avaient rien présenté de remarquable.

D'après certains auteurs, la présence d'oxyde de nickel est une cause de diminution d'activité; or, nous avons eu des catalyseurs très pyrophoriques dont l'activité ne semblait pas diminuée, mais peut-être même augmentée par la présence du métal oxydé.

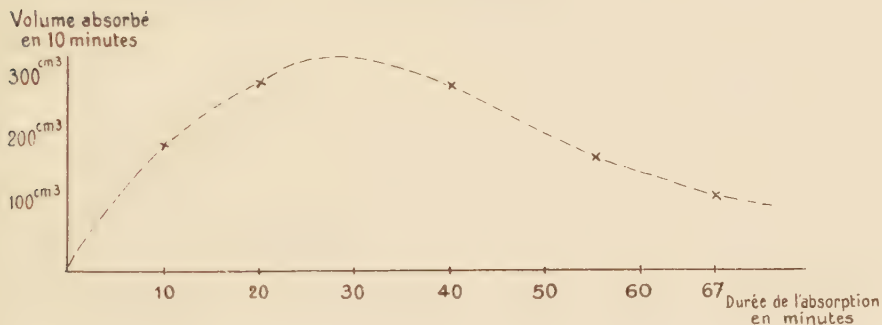
Voici des exemples :

Catalyseur n°	12	16	17	20	24	25
Nombre d'opérations .	6	7	11	5	6	12

Or, pour l'ensemble des 37 catalyseurs, chaque nickel formique a fourni en moyenne six opérations d'hydrogénation.

b) VARIATION DE LA VITESSE D'ABSORPTION
AU COURS D'UNE HYDROGÉNATION.

Le graphique suivant rend le phénomène :



De plus, on observe une absorption d'hydrogène par le nickel. Nous avons mis le catalyseur en suspension dans l'alcool à la température de 75° et nous avons ainsi

fixé 200 cc. d'hydrogène en 10 minutes malgré l'absence de corps à hydrogéner. Il n'est donc pas douteux que le nickel fixe l'hydrogène et le rend ensuite au produit à hydrogéner; le même phénomène a été observé avec plus d'intensité encore lorsqu'on utilise le noir de platine.

c) VARIATION DE LA VITESSE D'ABSORPTION
CHEZ UN MÊME CATALYSEUR.

La durée de fixation de 1.500 cc. d'hydrogène sur 10 gr. de corps F 118° varie d'une opération à l'autre suivant que le catalyseur a déjà plus ou moins travaillé.

On retrouve les trois stades :

- 1° Accoutumance;
- 2° Accélération;
- 3° Déclin.

La durée de la première opération est plus grande que celle de la seconde; le maximum de vitesse de fixation étant observé soit à la seconde, soit à la troisième opération, puis le catalyseur se fatigue et tend plus ou moins rapidement vers son déclin.

EXEMPLE : *Catalyseur n° 16.*

Nombre d'opérations.	1	2	3	4	5	6	7
Durée (heure)	1,15	0,38	0,50	1	0,55	1,20	2,30

Mais chez les catalyseurs très actifs on assiste à une alternance de grandes vitesses de fixation suivies de vitesses moindres, comme si on se trouvait en présence de plusieurs catalyseurs utilisés successivement. Ce qui permet de supposer que ces catalyseurs se trouvaient réactifs en cours de travail.

Ces nickels formiques auraient certainement fourni une plus longue carrière si chaque décantation n'avait

diminué le poids de catalyseur restant, de sorte que vers la vingtième opération la fixation s'arrêtait plutôt par suite du faible poids de nickel restant que par fatigue de ce dernier.

Voici des exemples :

Durée des opérations successives.

CATALYSEUR N° 34					
Opérations n°	Durée (minutes)	Opérations n°	Durée (minutes)	Opérations n°	Durée (minutes)
1	40	6	50	11	30
2	35	7	38	12	45
3	33	8	40	13	60
4	33	9	50	14	50
5	30	10	30	15	120

CATALYSEUR N° 37					
1	60	9	30	17	30
2	35	10	20	18	30
3	27	11	16	19	20
4	40	12	30	20	50
5	32	13	35	21	90
6	40	14	40	22	110
7	35	15	15		
8	50	16	20		

d) QUANTITÉS RESPECTIVES DES CORPS F 122° ET F 55°
OBTENUS DANS UNE MÊME OPÉRATION.

Lorsque le volume d'hydrogène fixé était voisin de 1.500 cc. la catalyse s'arrêtait et, après avoir laissé pendant quelques instants le nickel se déposer, on décantait la solution qui, par cristallisation lente, abandonnait les deux cétones F 122° puis F 55°. Nous avons ainsi obtenu en moyenne, à partir de 10 gr. de dibenzylidène-cyclohexanone F 118°, 6,2 gr. de cétone F 122°, 2,0 gr. de cétone F 55°, le reste étant constitué par des huiles brun rouge.

Mais nous avons constaté que les rendements de chaque opération se sont écartés parfois de façon notable de ces rendements moyens.

Aussi avons-nous cherché à classer les causes de ces différences. En particulier, nous avons noté que :

α) Les opérations de courte durée fournissent une plus forte proportion de corps F 55° que les opérations lentes.

Le poids moyen de cétone F 55° recueilli dans 20 essais de durée supérieure à 3 heures est de 1,75 gr., alors que 20 autres essais de durée comprise entre 40 et 50 minutes nous en ont fourni en moyenne 2,2 gr.

De même, nous avons vu que la seconde opération de chaque catalyseur est de durée inférieure à la première; un tableau comparant les poids de corps F 55° recueilli dans chacun des essais montre bien que les opérations à durée courte fournissent plus de cétone F 55°.

CATALYSEURS N ^{os}	1 ^{re} OPÉRATION	2 ^e OPÉRATION
1	1,80 gr. de F = 55°	2,70 gr. de F = 55°
2	1,20	2,75
3	1,60	2,45
4	1,40	1,80
5	1,35	2,90
6	1,05	1,55

En accord avec ces résultats, on note que les dernières opérations de chaque catalyseur donnent généralement peu de corps F 55° par rapport à la quantité de cétone F 122° et nous savons que ces dernières opérations sont lentes (de 2 à 3 heures).

NUMÉRO du catalyseur	1	17
Opérations n ^{os}	25 % de F 55° 75 % de 122°	12 % de F 55
1	35	12
2	16	15
3	14	15

NUMÉRO du catalyseur	1	17
Opérations n ^{os}	—	—
5		10 de F 55°
6		8
7		36
8		18
9		22
10		9
11		10

NUMÉRO du catalyseur	19	20
Opérations n ^{os}	—	—
1	22 % de F 55°	12 % de F 55°
2	36	25
3	29	18
4	19	24
5	14	31
6	9	36
7	13	
8	10	
9	8	
10	5	

(Ces chiffres sont en % des cristaux et en négligeant les huiles.)

β) Les catalyseurs fournissant un grand nombre d'opérations donnent en moyenne moins de cétone F 55° que les nickels à vie courte.

Les catalyseurs donnant de 3 à 6 opérations fournissent en moyenne 2,2 gr. de corps F 55°.

Les catalyseurs donnant de 6 à 10 opérations fournissent en moyenne 1,7 gr. de corps F 55°.

γ) Mais certains nickels fournissent pendant toute leur vie plus de cétone F 55° que d'autres.

NUMÉRO du catalyseur	NOMBRE D'OPÉRATIONS qu'il a fourni	POIDS MOYEN par opération de corps F 55
—	—	—
2	7	2,7 gr.
4	4	2,4
5	4	2,5
22	4	2

NUMÉRO du catalyseur	NOMBRE D'OPÉRATIONS qu'il a fourni	POIDS MOYEN par opération de corps F 55°
23	3	2,2 gr.
31	8	2,7
33	7	2,6
7	10	1,5
10	2	1,2
11	3	1,4
13	3	1,3
20	5	1,2

Ces exemples ont été choisis chez des catalyseurs fournissant un nombre restreint d'opérations dans les deux cas.

B. — Préparation des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°.

L'hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone F 118° en milieu alcoolique donne donc la cétone F 55° à côté de la cétone F 122° ainsi qu'une huile jaune.

Le corps F 122°, peu soluble dans l'alcool à froid (3 gr. par litre) l'est beaucoup plus à chaud, par deux ou trois cristallisations dans ce solvant on obtient donc facilement la cétone F 122° exempte de la cétone F 55°. Par cristallisation lente dans l'alcool, on l'isole sous forme de paillettes hexagonales brillantes.

Si on utilise d'autres solvants tels que l'éther, l'acide acétique, sa solubilité à froid augmente; au contraire, elle diminue fortement si l'on emploie l'éther de pétrole 30°-60°, elle cristallise dans ce solvant sous forme d'aiguilles très fines pouvant avoir 1,5 cm. de longueur.

La cétone F 55°, par contre, est très soluble dans l'alcool à froid, ainsi que dans les autres solvants usuels (éther, éther de pétrole 30°-60°, acide acétique) et sa préparation à l'état de pureté est plus délicate, l'impu-

reté étant la cétone F 122°; mais en employant l'éther de pétrole 30°-60° et en laissant les cristaux se développer très lentement, on l'obtient aussi exempte que possible de corps F 122°; elle se présente alors sous forme de cristaux en forme de prismes à base losange.

CHAPITRE II

ETUDE DES TRANSFORMATIONS MUTUELLES DES

$\alpha\alpha'$ DIBENZYL-CICLOHEXANONES F 122° et F 55°

Comme nous l'avons déjà indiqué, le but de notre travail était de savoir si les corps F 122° et F 55° représentaient des formes cristallines ou des isomères véritables. Il nous fallait pour cela essayer de préparer une série de dérivés; mais MM. Cornubert et De Demo ayant montré qu'on peut très facilement passer d'un corps à l'autre, il nous fallait examiner soigneusement cette double transformation et établir les conditions expérimentales dans lesquelles chaque corps conserve son individualité. Pour cela nous avons étudié de façon approfondie l'influence des réactifs chimiques et l'action de la température.

A. — Influence éventuelle du solvant.

1° ALCOOL.

A froid, une solution de 10 gr. de corps F 122° dans 250 cc. d'alcool ordinaire a été amorcée par un cristal de corps F 55°; elle n'a laissé déposer que de la cétone F 122°, et réciproquement une solution de même concentration en corps F 55°, amorcée par la cétone F 122°, n'a laissé déposer que le corps F 55°.

Il semble donc bien que nous ayons deux isomères, à moins que nous ne soyons en présence de formes cristallines pour lesquelles la température ordinaire se trouverait dans la zone de faux équilibre.

Opérant alors sur deux solutions de même concentration en corps F 122° et F 55° nous les avons maintenues au reflux pendant deux heures. Dans les deux cas l'évaporation du solvant à froid dans le vide n'a abandonné que le corps qui avait été dissous et il n'a pas été noté de transformation.

Nous pouvions donc faire agir les réactifs dans les conditions indiquées sans craindre de transposition de la part de l'alcool.

2° BENZÈNE.

La constante diélectrique d'un solvant pouvant avoir une influence sur les transformations chimiques qui s'y développent, nous avons réalisé les mêmes essais dans un solvant de constante diélectrique faible, le benzène (C. D. 2-3) (l'alcool éthylique a une C. D. de 26) deux solutions de 10 gr. de cétones F 122° et F 55° dans 100 cc. de benzène déthiophéné et anhydre, ont été maintenus au reflux pendant 10 heures; dans ces conditions nous n'avons pas observé de transposition.

B. — Action de divers réactifs.

Nous avons examiné d'une manière approfondie les actions de la soude, de l'éthylate de sodium et de l'acide chlorhydrique dont MM. Cornubert et De Demo avaient observé succinctement les effets.

1° ACTION DE LA SOUDE.

a) *A froid.* — Nous n'avons fait qu'un essai qualitatif. Dans une solution de 1 gr. de cétone F 55° dans 10 cc.

d'alcool ordinaire, nous avons versé 2 gouttes de soude à 10 %. Au bout d'un quart d'heure, il se forme un abondant précipité de cétone F 122°.

b) A 80°. — Dans le même bain-marie on place côte à côte deux ballons munis de réfrigérants à reflux; l'un contient une solution de 2 gr. de corps F 122° dans 30 cc. d'alcool ordinaire, l'autre 2 gr. de corps F 55° dans 30 cc. du même alcool, puis on ajoute dans chaque ballon un demi cc. NaOH N/10 soit 2/10.000 gr. de soude et l'on maintient le reflux pendant 8 heures. On chasse alors le solvant et l'on trouve :

CÉTONE F 122°	CÉTONE F 55°
1,56 gr. de corps F 122°	1,51 gr. de corps F 122°
0,48 gr. — F 55°	0,51 gr. — F 55°
Soit 77 % de cétone F 122°	Soit 75 % de cétone F 122°
A côté de 23 % de cétone F 55°	A côté de 25 % de cétone F 55°

Cet essai un peu modifié a été repris sur une quantité plus importante de cétone afin d'améliorer la précision.

Nous avons opéré sur 10 gr. de corps F 122° et F 55° dissous dans 150 cc. d'alcool ordinaire. Après addition de 2,5 cc. d'une solution décimale de soude, on porte au reflux qu'on maintient pendant 8 heures, puis on neutralise la soude par addition de 3 cc. d'acide acétique décimormal. Cette addition ne pouvait en rien modifier l'état d'équilibre; MM. Cornubert et De Demo ayant chauffé pendant 9 heures au reflux une solution de cétone F 55° en présence d'un peu d'acide acétique sans observer de transposition.

Nous avons obtenu :

AVEC LE CORPS F 122°	AVEC LE CORPS F 55°
7,91 gr. de cétone F 122°	7,80 gr. de cétone F 122°
2,10 gr. — F 55°	2,25 gr. — F 55°
Soit 79 % de corps F 122°	Soit 78 % de corps F 122°
A côté de 21 % de corps F 55°	A côté de 22 % de corps F 55°

Nous avons effectué un dernier essai en conservant les mêmes quantités de cétone, mais en diminuant de 2,5 à 1 cc. la quantité de solution décimale de soude ajoutée; toutes les autres conditions restant identiques. Après neutralisation, on trouve :

AVEC LE CORPS F 122°	AVEC LE CORPS F 55°
8,22 gr. de cétone F 122°	8,02 gr. de cétone F 122°
1,90 gr. — F 55°	2,08 gr. — F 55°
Soit 82 % de corps F 122°	Soit 80 % de corps F 122°
A côté de 18 % de corps F 55°	A côté de 20 % de corps F 55°

D'après ces résultats, nous pouvons donc affirmer que sous l'influence de la soude il y a production d'un équilibre entre les deux cétones F 122° et F 55°.

2° ACTION DE L'ÉTHYLATE DE SODIUM.

A froid. — Un essai qualitatif, effectué sur une solution de 0,5 gr. de cétone F 55° dissous dans 125 cc. d'alcool absolu, solution à laquelle on ajoute l'éthylate de soude obtenu par dissolution de 0,3 gr. de sodium dans 10 cc. d'alcool absolu, a laissé cristalliser une certaine quantité de cétone F 122°. La durée de contact avait été de 24 heures, après quoi on avait neutralisé la solution par l'acide acétique.

A 80°. — Comme on avait observé un jaunissement de la solution, on fit ce double essai en employant moitié moins de sodium (3 gr. de sodium dans 50 cc. d'alcool absolu pour 10 gr. de cétone F 122° ou F 55° dissous dans 150 cc. d'alcool absolu).

Après avoir maintenu le reflux pendant 1 h. 45, on neutralisait par l'acide acétique et l'on retirait 7,8 gr. de cétone F 122°, dans le cas de la cétone F 122° et 8,9 gr. de corps F 122°, dans le cas de la cétone F 55°, le reste

étant formé de boues brunâtres empêchant toute cristallisation, nous avons refait cet essai en diminuant encore la quantité d'éthylate de sodium employée.

Pour 10 gr. des deux cétones F 122° et F 55° dissoutes dans 150 cc. d'alcool absolu, nous avons mis dans chaque solution 0,03 gr. de sodium dans 10 cc. d'alcool absolu.

On maintient au reflux pendant deux heures, puis on neutralise; on n'observe plus qu'un jaunissement très faible des solutions.

Nous avons retiré :

DU BALLON contenant le corps F 122°	DU BALLON contenant le corps F 55°
7,98 gr. de cétone F 122°	7,91 gr. de cétone F 122°
1,93 gr. — F 55°	2,11 gr. — F 55°
Soit 80 % de corps F 122°	Soit 79 % de corps F 122°
A côté de 20 % de corps F 55°	A côté de 21 % de corps F 55°

Comme avec la soude, nous retrouvons un équilibre et les chiffres obtenus dans les deux cas sont pratiquement identiques.

3° ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

A froid. — Comme l'avaient montré MM. Cornubert et De Demo, la cétone F 55° est sensible à l'action de l'acide chlorhydrique.

Une solution de 2 gr. de corps F 55° dans 10 cc. d'alcool ordinaire additionnée d'une goutte d'acide chlorhydrique N/10 laisse précipiter au bout d'un quart d'heure des cristaux de cétone F 122°.

A chaud. — Un essai a été effectué sur 10 gr. de deux cétones dissoutes dans 150 cc. d'alcool ordinaire et additionnées de 1 cc. d'acide chlorhydrique décimal (soit 1,8 mmg Hcl). Après un reflux de deux heures, on neu-

tralise par la quantité exacte de soude, mais nous n'avons pu déceler de transposition.

Conservant alors les mêmes concentrations de cétones dans l'alcool, on ajoute à chacune des deux solutions 6 cc. de solution normale d'acide chlorhydrique (soit 0,215 gr. de Hcl) et après avoir maintenu le reflux pendant deux heures on neutralise par l'acétate de soude.

Nous avons trouvé :

AVEC LE CORPS F 122°	AVEC LE CORPS F 55°
7,77 gr. de corps F 122°	7,77 gr de corps F 122°
2,58 gr. — F 55°	2,69 gr. — F 55°
Soit 77 % de cétone F 122°	Soit 77 % de cétone F 122°
A côté de 23 % de cétone F 55°	A côté de 23 % cétone F 55°

4° REMARQUES.

Nous mentionnerons encore d'autres causes de transposition. Lors de l'hydrogénation de 2,5 gr. de cétone F 55° à froid, à la pression ordinaire dans l'éther anhydre par un platine, nous avons isolé 0,15 gr de cétone F 122° ; il y a donc eu transposition pour 6 %.

Afin de préciser l'action du platine dans ce cas, nous avons agité pendant 10 heures dans une atmosphère d'azote 3 gr. de platine parfaitement lavé à l'éther filtré avec une solution de 5 gr. de notre échantillon le plus pur de cétone F 55°, dissous dans de l'éther anhydre très soigneusement filtré. La cétone ainsi traitée a fondu un demi-degré au-dessus du point de fusion de l'échantillon initial, mais nous n'avons pu isoler de cétone F 122°. Si la transposition a eu lieu, elle s'est produite pour une trace.

Enfin, nous avons abandonné pendant un an, en flacon bien bouché, notre plus pur échantillon de cétone F 55° qui avait été purifié en utilisant l'éther de pétrole 30°-60°

rectifié. Après ce temps, nous n'avons pas décelé de variation du point de fusion. La cétone F 55° ne se transforme donc pas spontanément.

Au contraire, en chauffant au reflux pendant 50 heures, des solutions de 28 gr. des corps F 122° et F 55° dans 60 gr. d'anhydride acétique additionné de 6 gr. d'acétate de sodium (les deux ballons étant placés côte à côte dans le même bain de limaille), le corps F 122° a donné 13,5 gr. de cétone F 122° et le corps F 55° a fourni 15 gr. de cétone F 122°, le reste étant formé d'huiles extrêmement visqueuses qui n'ont pas cristallisé.

C. — Influence de la température.

MM. Cornubert et De Demo ont indiqué que la distillation de la cétone F 122° donne une petite quantité du corps F 55° tandis que celle de la cétone F 55° donne de grandes quantités de cétone F 122°.

Il fallait reprendre cette question, non seulement pour savoir si là encore on pouvait noter un équilibre, mais encore pour une raison d'ordre pratique. La faible solubilité du corps F 122° dans l'alcool bouillant rendant pénibles les filtrations chaudes destinées à éliminer le nickel pulvérulent entraîné, il pouvait y avoir intérêt à distiller les premiers dépôts d' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone F 122°.

Corps F 122°. — Voici les résultats obtenus en distillant la cétone F 122° souillée de nickel :

a) Dans une distillation sous un vide de 20 mm. de mercure à 255°-260° nous avons recueilli 49,1 gr. de cétone F 122° à côté de 28,1 gr. de cétone F 55° soit 63 % de corps F 122° et 36 % de cétone F 55° à côté de 1 % d'huiles. La distillation avait duré 45 minutes.

b) Un autre essai dans les mêmes conditions (durée 30 minutes) nous a donné 50 gr. de corps F 122° et 24 gr. de corps F 55°, soit 67 % de cétone F 122°.

c) Ces chiffres assez voisins nous ayant confirmé dans l'idée d'un équilibre, nous avons refait un essai en augmentant considérablement le temps de chauffe dans le but de voir si dans les premiers essais nous étions bien à l'équilibre. Nous avons maintenu la température à 260° pendant deux heures.

Nous avons trouvé 46 gr. de corps F 122° contre 29 gr. de corps F 55°, soit 61 % de corps F 122°. La quantité d'huile recueillie a été très faible (2 %) malgré la durée de chauffage.

Comme on le voit, la proportion de corps F 122° n'a pas été modifiée de façon très sensible et nous pouvons conclure à une transposition avec équilibre sous l'influence de la température. Mais on pouvait se demander si le nickel, par sa présence, n'influencait pas l'état d'équilibre. Pour régler ce point, nous avons réalisé une distillation de 10 gr. de cétone F 122° purifiée par cinq cristallisations successives dans l'alcool, précédée d'un chauffage de 2 heures à 250° sous 20 mm. de mercure. Nous avons retrouvé 6,3 gr. de cétone F 122°, 3,2 gr. de cétone F 55° et 0,5 gr. d'huiles.

Nous voyons qu'on isole 63 % de corps F 122°, chiffre voisin de ceux trouvés dans les essais où le nickel était présent, ce dernier n'a donc pas d'influence.

Corps F 55°. — Partant de la cétone F 55° nous avons retrouvé des résultats voisins de ceux obtenus à partir du corps F 122°.

a) Opérant sur 10 gr. de cétone F 55° pure, sans nickel, nous l'avons chauffée pendant deux heures à 250° sous

20 mm. de mercure, puis distillée. Nous retrouvons 3,18 gr. de corps F 55°, 6,3 gr. de corps F 122° et 0,6 gr. d'huile, soit 66 % de corps F 122°.

b) Nous avons repris cet essai, mais en portant la durée de préchauffage de 2 heures à 5 h. 30, afin de voir si :

1° L'équilibre est bien atteint au bout de deux heures;

2° Si la quantité d'huiles obtenues augmente de façon notable.

Nous avons trouvé :

3,55 gr. de cétone F 55°, soit 36 % des corps cristallisés :
6,3 gr. de cétone F 122°, soit 64 % —
et 0,11 gr. d'huiles.

La quantité de celles-ci n'a donc pas augmenté en proportion du temps de chauffage.

c) Enfin, dans un dernier essai, nous avons maintenu à 250° pendant 2 heures dans le même bain de limaille, 2 ballons contenant respectivement 10 gr. de corps F 122° et F 55° (le vide étant de 20 mm. de mercure), nous avons isolé :

A PARTIR DE LA CÉTONE F 122°	A PARTIR DE LA CÉTONE F 55°
6,8 gr. de cétone F 122° soit 64 %	6,05 gr. de corps F 122° soit 62 %
3,48 gr. — F 55° soit 34 %	3,70 gr. — F 55° soit 38 %
0,13 gr. d'huiles	0,20 gr. d'huiles

Comme nous le voyons, le travail à 250° sous vide représente une préparation assez simple du corps F 55°, que l'on a ainsi avec un rendement supérieur à celui obtenu lors de l'hydrogénation au nickel formique de la dibenzylidène-cyclohexanone (33-36 % au lieu de 23 %), en même temps qu'un moyen simple de se débarrasser du nickel colloïdal de la catalyse.

Conclusion. — Il résulte des essais de MM. Cornubert et De Demo et des nôtres que certains réactifs ou une température suffisante font bien aboutir à des états d'équilibre.

	CORPS F 1220	CORPS F 550
	—	—
Soude.	75-80 %	25-20 %
Ethylate de sodium .	78-80 %	22-20 %
Hcl.	77 %	23 %
Ebullition (250°). . .	60-65 %	30-35 %

Et que dans les conditions où l'on pratique des actions d'organomagnésien, des oximations, des réductions catalytiques, on ne note pas de transformation.

CHAPITRE III

ACTION DE DIVERS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES CÉTONES F 122° ET F 55°

Etant donné la facilité avec laquelle ces cétones se transforment l'une dans l'autre, nous ne pouvions penser qu'à faire appel à des réactions douces ne nécessitant qu'une faible élévation de température; aussi l'action des organo magnésiens ne pouvait-elle que retenir notre attention.

A. — Action de l'iodure de méthylmagnésium.

1° SUR LA CÉTONE F 55°.

L'iodure de méthyl-magnésium est préparé à partir de 0,87 gr. de magnésium en tournure recouvert par 80 cc. d'éther anhydre en présence d'un cristal d'iode, puis on ajoute goutte à goutte 5,1 gr. d'iodure de méthyle conservé sur du sulfate de sodium. La réaction démarre et lorsque tout le magnésium a disparu on maintient encore le reflux pendant une heure, puis on introduit lentement une solution de 10 gr. de cétone F 55° dans 250 cc. d'éther anhydre. Une ébullition tumultueuse se produit; lorsqu'elle est calmée, on laisse au reflux pendant quatre heures.

On traite ensuite par l'eau glacée acétique, puis on épuise à l'éther. Après neutralisation par le carbonate de sodium, on sèche la solution sur le sulfate de sodium

et chasse le solvant. Des essais préalables nous ont montré que pour extraire la cétone inaltérée on a intérêt à pratiquer une oximation. Dans le cas actuel, on faisait donc agir 25 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 gr. d'acétate de sodium, dissous dans 100 cc. d'alcool ordinaire, sur le résidu d'évaporation de l'éther d'épuisement. On obtient alors, à côté de 1 gr. d'oxime F 183°, 8,1 gr. d'un corps qui, purifié dans l'alcool, fond à 88°-89°; le reste est constitué par une huile.

Un essai effectué sur 30 gr. de cétone F 55° nous a fourni un rendement beaucoup plus faible en corps F 88°-89°; à côté de 8,6 gr. d'oxime F 183°, nous avons isolé 5,2 gr. de corps F 88°-89° d'une grande quantité d'huile.

Mais un essai, où entraient en jeu 60 gr. de cétone F 55°, nous a donné un rendement comparable sinon supérieur à celui obtenu dans le premier cas. Nous avons en effet obtenu, à côté de 4,4 gr. d'oxime F 183°, 56 gr. du corps F 88°-89°, soit un rendement de 88 %.

Par contre, au moment des essais préliminaires, recherchant le solvant le plus propice à la réaction, nous avons, dans le magnésien, fait à la façon ordinaire, avec 80 cc. d'éther anhydre, introduit 10 gr. de cétone F 55° en solution dans 70 cc. de benzène anhydre, dans le but d'élever la température du reflux, que nous avons maintenu pendant 5 heures. Après oximation, nous n'avons retrouvé qu'une huile à côté de 3,4 gr. d'oxime F 183°; nous savons qu'un chauffage dans le benzène au reflux pendant 10 heures ne transpose pas la cétone F 55°.

CORPS F 88°-89°. — Comme pour enlever la cétone inaltérée, on avait pratiqué une oximation, on pouvait se demander si ce corps n'était pas l'oxime F 92° décrite par MM. Cornubert et Borrel (Chr. Borrel, Thèse Nancy, 1929).

Mais en dehors du fait que ce corps F 88°-89° ne contient pas d'azote, résultat péremptoire, le mélange avec l'oxime F 92° a fondu à 82°-85°.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

(1) Mat.	0,2262	} trouvé	{	H %.	9,12
H ² O	0,1843			C %.	85,92
CO ²	0,7126				
(2) Mat.	0,2288	} trouvé	{	H %.	9,04
H ² O	0,1849			C %.	85,56
CO ²	0,7182				
Moyenne des deux analyses.			{	H %.	9,08
			{	C %.	85,74

CÉTONE C ²⁰ H ³² O	ALCOOL TERTIAIRE C ²¹ H ³⁶ O	ALCOOL SECONDAIRE C ²⁰ H ³⁴ O
H %	H %	H %
7,91	8,91	8,57
C %	C %	C %
86,33	85,71	85,71

Ce corps pouvait donc être l'alcool tertiaire C²¹H³⁶O, mais un magnésien peut donner un alcool secondaire (bien que ceci n'ait jamais été signalé avec CH³MgI). Aussi avons-nous voulu vérifier par une oxydation si ce corps F 88°-89° était bien un alcool tertiaire.

Si ce corps F 88°-89° est un alcool secondaire stéréoisomère de l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanol F 123°, l'oxydation doit nous ramener à la cétone F 55° (ou F 122°).

Par un essai préalable d'oxydation chromique sur l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanol F 123° issu de la réduction de la cétone F 122° par le sodium et l'alcool éthylique, nous avons vérifié la possibilité du retour d'un $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanol à la cétone correspondante.

2,5 gr. d'alcool F 123° ont été oxydés par le mélange chromique (SO³H² concentré, 1,2 gr. bichromate de potasse, 0,8 gr., eau 8 gr.); en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure, nous avons retrouvé 1,7 gr. de cétone F 122° à côté de 0,6 gr. d'alcool F 123° inaltéré.

Devant ce résultat positif, nous avons oxydé 5 gr. de corps F 88° par le mélange SO^4H^2 concentré 2,3 gr., 8 cc. eau et 1,7 gr. $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$, en chauffant pendant 1 heure au bain-marie.

Le changement de coloration de la masse est beaucoup plus lent que dans l'essai précédent. Un entraînement à la vapeur d'eau a permis de caractériser la présence de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque venant de la coupure de la molécule. Le produit non entraîné est extrait à l'éther et neutralisé par le carbonate de sodium; par cristallisation, on récupère 2,2 gr. de corps F 88°-89° identique à l'alcool F 88°-89°.

Le reste était constitué par des gommes brunes incristallisables où on n'a pu déceler trace de cétone.

Dans le même but, nous avons tenté la déshydratation du corps F 88°-89° par un excès de magnésien; si nous sommes en présence d'un alcool secondaire, il y a des chances pour que nous ne décelions pas de carbure.

Pour réaliser cette déshydratation, nous avons fait agir sur ce corps F 88°-89°, un excès d'iodure de méthyl-magnésium; le solvant employé étant l'oxyde de butyle (E : 140°). Dans un essai préliminaire on avait mis en présence deux molécules d'iodure de méthyl-magnésium et une de corps F 88°, mais on avait retrouvé une partie de ce dernier, inaltéré, à côté d'huiles.

Aussi un autre essai a-t-il été tenté dans l'espoir d'obtenir un corps cristallisé. Nous avons fait agir pendant 5 heures, à 140°, quatre molécules d'iodure de méthyl-magnésium sur une molécule de corps F 88°-89°.

Nous avons extrait, à côté de 37 % de corps F 88°-89° inaltéré, une huile qui a refusé de cristalliser.

L'analyse de cette huile nous a montré que la déshydratation n'avait été que partielle.

Analyse.

Matière . . .	0,2154	} trouvé	{	H %.	9,12
H ² O. . . .	0,1767			C %.	88,40
CO ²	0,6982				
Calculé pour C ²¹ H ³⁴			{	H %.	8,70
			{	C %.	91,30

D'après les résultats de cette déshydratation, de l'oxydation et surtout de l'analyse du corps F 88°-89°, nous sommes amené à conclure que nous nous trouvons bien en présence d'un alcool tertiaire.

2° SUR LA CÉTONE F 122°.

Alors que la cétone F 55° nous a donné un alcool tertiaire avec un rendement atteignant 88 %, la cétone F 122° n'a pas engendré de dérivé cristallisé.

Divers essais ont été effectués.

1° En opérant dans les mêmes conditions que précédemment sur 10 gr. de cétone F 122°, mais sans pratiquer d'oximation, nous avons retrouvé 6,4 gr. de cétone F 122° et une huile incristallisable, même en l'amorçant par le corps F 88°.

2° Nous avons alors utilisé 500 cc. de solvant (éther anhydre), au lieu de 250 cc., et porté la durée du reflux de 4 à 6 heures; nous avons trouvé 3,4 gr. de cétone F 122° et une huile qui n'a pas laissé déposer de cristaux après une attente de 9 mois.

3° Voulant alors élever la température de la réaction, nous avons utilisé une solution de 10 gr. de cétone F 122° dans 400 cc. d'oxyde de butyle (E = 140°) et nous avons maintenu le reflux pendant 3 heures. A côté de 2,2 gr. de cétone F 122°, nous n'avons obtenu qu'une huile.

4° Comme la cétone F 122° dissoute dans l'huile obtenue pouvait en gêner la cristallisation, nous avons refait

le premier essai en utilisant l'éther comme solvant. En fin d'opération, après la reprise par l'eau, on enlève la cétone inaltérée par une oximation qui a employé 25 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 30 gr. d'acétate de sodium dans 100 cc. d'alcool ordinaire. Après une heure de reflux nous avons isolé 1,3 gr. d'oxime F 183° à côté d'une huile qui n'a pas cristallisé.

5° Dans un dernier essai sur 15 gr. de cétone F 122°, après avoir fait l'iodure de méthyl-magnésium dans 125 cc. d'éther anhydre, nous avons introduit la cétone F 122° en solution dans 100 cc. de benzène anhydre et déthiophéné. Après un reflux de 6 heures, on fait l'oximation dans les mêmes conditions que précédemment et récupère 2,3 gr. d'oxime F 183° à côté d'une huile.

B. — Action du bromure de phényl magnésium.

N'ayant pu obtenir deux dérivés cristallisés avec l'iodure de méthyl-magnésium, nous avons essayé d'opérer avec le bromure de phénylmagnésium.

1° SUR LA CÉTONE F 55°.

Alors que cette cétone réagissait bien avec l'iodure de méthylmagnésium, nous nous sommes heurté cette fois à des rendements très bas.

Dix-sept essais ont été effectués dans les mêmes conditions. Après avoir fait le bromure de phényl-magnésium à partir de 3,1 gr. de bromure de phényl et de 0,5 gr. de magnésium dans 100 cc. d'éther anhydre, on ajoutait 5,6 gr. de cétone F 55° dissous dans 250 cc. d'éther. On chauffait pendant 5 heures au bain-marie.

Après le traitement indiqué à propos de l'action de l'iodure de méthylmagnésium, nous avons retrouvé 11

fois, avec des proportions variables, la cétone F 122° (de 0,2 à 1,2 gr.). Or nous avons vérifié l'absence de la cétone F 122° dans la cétone F 55° employée, en redissolvant cette dernière dans l'éther de pétrole 30°-60°; c'est dans ce solvant, en effet, que la différence de solubilité des deux cétones F 122° et F 55° est la plus marquée.

Dans les 17 essais, nous avons obtenu une huile; dans dix essais, cette huile, au bout d'un temps très variable (de 4 jours à 2 mois), a laissé déposer de fines aiguilles très solubles dans l'alcool; les poids obtenus variaient de 0,2 à 0,7 gr., ce qui correspond à des rendements de 4 à 13 %.

Le produit brut, qui fondait à 97°, a été purifié, dans l'alcool ordinaire; il fondait alors à 110°.

Un dernier essai effectué sur 5,6 gr. de cétone F 55°, en utilisant 200 cc. de benzène anhydre comme solvant de la cétone, n'a pas donné de meilleurs résultats; après avoir retiré 0,4 gr. de corps F 122°, l'huile obtenue n'a rien laissé déposer.

Ayant distillé sous vide à 250° quelques grammes des huiles obtenues avec le premier mode opératoire, nous avons trouvé un abondant dépôt de cétone F 122° (plus de 50 %). Ces huiles contiennent donc une proportion notable de cétone F 55° inaltérée. Par contre, une autre partie de ces huiles qui, après deux mois d'abandon, ne laissaient plus déposer de corps F 110°, a été amorcée par les cétones F 122° et F 55°, mais sans résultat.

Enfin, une dernière partie d'huile a été amorcée par le corps F 111° (dont nous allons voir la formation à partir de la cétone F 122°); il n'y a pas eu de cristallisation. Le corps F 110° ainsi engendré a été comparé à la cétone F 122°; le mélange de ces deux corps a fondu à 97°.

Analyse.

Matière . . .	0,2241	}	soit	{	H %.	7,97
H ² O . . .	0,1608				C %.	87,26
CO ² . . .	0,7170					

Calculé pour C ²⁶ H ²⁸ O	{	H %.	7,92
		C %.	87,64

2° SUR LA CÉTONE F 122°.

Partant de 6,25 gr. de bromure de phényl et de 1 gr. de magnésium (soit 4/100 de molécules), nous avons préparé le magnésien dans 200 cmc. d'éther anhydre et introduit ensuite 11,2 gr. de cétone F 122°, dissoute dans 500 cmc. d'éther. Après avoir maintenu le reflux pendant 4 h. 30 et avoir appliqué le traitement précité, nous avons retrouvé 6 gr. de cétone F 122° à côté de 4,4 gr. d'un corps, qui a fondu à 110°-111°, après purification dans l'alcool où il est peu soluble à froid, soit un rendement de 28 %.

Le mélange de ce corps avec la cétone F 122° fond à 91°-96° et celui du corps F 110°-111°, avec le corps F 110°, issu de la cétone F 55°, fond à 93°-96°, nous sommes donc bien en présence d'une substance nouvelle.

A côté de ce corps F 110°-111°, nous avons obtenu 3,1 gr. d'une huile qui, à la longue, à cristallisé en donnant le corps F 111°.

D'autres essais sur 11,2 gr. de cétone F 222° ont donné des résultats semblables, mais dans un essai sur 20 gr. de cétone F 122°, le rendement en corps F 110°-111° a diminué jusqu'à 21 %, mais la quantité d'huile obtenue était en augmentation.

L'analyse de ce corps F 110°-111° a donné :

Matière . .	0,2463	}	soit {	H % .	8,10
H ² O. . . .	0,1796			C % .	87,80
CO ²	0,7930				
Calculé pour C ²⁶ H ³⁴ O		{		H % .	7,92
				C % .	87,64

Ces chiffres indiquent bien que nous sommes en présence d'un alcool tertiaire, l'alcool secondaire C²⁰H²¹O ayant 8,57 % de H et 85,70 de C.

D'autre part, nous avons essayé d'oxyder 2,5 gr. de ce corps F 110° par le mélange chromique, constitué par 1,2 gr. d'acide sulfurique concentré, 0,8 gr. de bichromate de potasse et 10 gr. d'eau. Nous avons maintenu la température à 100° pendant cinq heures. La coloration de la solution a viré au vert avec une extrême lenteur et après le chauffage l'oxydation était loin d'être terminée; après le traitement d'usage, nous avons récupéré 95 % du corps initial. Cette oxydation difficile à réaliser nous pousse à penser que nous sommes bien en présence d'un alcool tertiaire.

C. — Action du bromure de benzylmagnésium.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les deux cétones F 122° et F 55° ne nous a donné qu'un solide dérivant de la cétone F 55°; celle du bromure de phénylmagnésium nous a bien donné deux solides dérivant des cétones F 122° et F 55°, mais le rendement avec cette dernière était très faible. Nous avons alors tenté l'action du bromure de benzylmagnésium dans l'espoir de préparer deux alcools tertiaires cristallisés, issus des cétones F 122° et F 55°, avec des rendements plus intéressants.

Après avoir fait le magnésien dans l'éther anhydre sur 2/100 de molécule, on introduit 5,6 gr. des deux cétones

F 122° et F 55° en solution dans 150 cmc. d'éther anhydre et on maintient le reflux pendant six heures.

A partir de la cétone F 122°, nous n'avons retrouvé qu'une huile qui ne cristallise pas, à côté de 3 gr. de corps F 122° inaltéré. A partir de la cétone F 55°, nous ne retrouvons qu'une huile qui a durci très lentement, mais sans laisser déposer de cristaux.

Ainsi, dans l'action des magnésiens (soit avec l'iodure de méthyle, soit avec le bromure de phényle ou le bromure de benzyle) sur les deux cétones F 122° et F 55°, nous avons abouti à des résultats différents suivant la cétone considérée, ce qui tend à prouver que ces deux cétones sont bien des isomères plutôt que deux formes cristallines d'une même espèce chimique.

*Essais des réactifs des formes énoliques
sur les cétones F 122° et F 55°.*

Nous avons essayé sur les deux dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° les réactifs classiques propres à déceler les formes énoliques.

Le perchlorure de fer en solution aqueuse donne avec les formes énoliques en solution dans un solvant organique une coloration pouvant varier du rouge violet au bleu, mais cette réaction, très nette avec l'acétylacétate d'éthyle, ne se manifestant déjà plus avec la cyclohexanone purifiée, on ne pouvait plus songer à l'utiliser ici. De même le brome en solution alcoolique, autre réactif énolique, ne réagit pas instantanément sur la cyclohexanone.

Par contre, Mannlich et Hâncu (Ber T. 39 p. 1594 (1906), ont mis en évidence la forme énolique de la cyclohexanone par le mode opératoire suivant :

On fait bouillir pendant 50 heures 10 gr. de cyclohexanone, 30 gr. d'anhydride acétique fraîchement distillée et

6 gr. d'acétate de sodium, puis on jette le produit brun obtenu dans l'eau et agite jusqu'à dissolution de l'anhydride acétique ; après neutralisation à la potasse, on lave l'huile décantée par une solution à 2 % de carbonate de sodium et on agite longtemps avec cinq fois son poids de bisulfite de sodium. La partie qui n'a pas réagi est lavée avec une solution de carbonate de sodium, puis séchée et distillée. Elle passe vers 184°. Une seconde distillation donne 5,5 gr. d'une huile incolore, passant entre 180° et 182°, qui est l'acétate de l'énol de la cyclohexanone. Nous avons soumis au même essai 28 gr. des deux cétones F 122° et F 55°, mais nous n'avons pas isolé de dérivé acétique d'énol ; par contre, nous avons retiré respectivement 13,5 et 15 gr. de cétone F 122° des huiles brunâtres formées. Il se produit donc une transposition.

A l'instar de Grignard et de ses collaborateurs (Bull. Soc. Chim. France (4), 49, p. 23, 1931), nous avons mesuré l'énolisation possible des cétones F 122° et F 55° par la méthode de Zéréwitinoff (Ber. 1907, t. 40, p. 2023). Le principe de la méthode est de mesurer le volume de méthane dégagé par l'action de l'iodure de méthylmagnésium réagissant sur le composé hydroxylé.

Nous avons préparé l'iodure de méthylmagnésium à partir de 17,7 gr. d'iodure de méthyle, 5 gr. de magnésium et 50 cc. d'oxyde d'amyle distillé. Après avoir maintenu au reflux pendant deux heures jusqu'à disparition totale du magnésium, on a versé ce magnésien dans de petites ampoules scellées, ce qui permet de le conserver pendant un temps très long.

Nous avons fait un dosage préalable sur l'alcool C^2H^5O F 88°-89°, obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone F 55°. 0,590 gr. de ce corps F 88° sont dissous dans 10 cmc. de pyridine anhydre, conservée sur baryte, qu'on additionne d'une ampoule contenant l'io-

de méthylmagnésium, ampoule qu'on casse après avoir amené la température de l'appareil à 18° et le mercure au zéro de la graduation. Le magnésien se répand et réagit en dégageant du méthane; après avoir ramené la température à 18°, le volume lu est de 50,5 cc. à la pression de 740,5 mm. de mercure. Tous calculs faits, on trouve un poids de dérivé hydroxylé égal à 0,593 gr.

Cette méthode, susceptible d'une bonne précision, a été appliquée aux deux corps F 122° et F 55°. Utilisant 0,002 molécule, soit 0,556 gr. de ces substances, nous avons recueilli 1 cmc. de gaz à partir de la cétone F 122° et 0,5 cmc. à partir du corps F 55°. Nous n'avons donc pas mis de forme énolique en évidence et ce résultat vient confirmer les résultats acquis précédemment.

Nous noterons qu'on ne peut incriminer le réactif iodure de méthylmagnésium d'avoir transposé l'une des cétones en l'autre (ce qui reviendrait à avoir fait deux fois le dosage sur le même corps), puisque, lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les corps F 122° et F 55°, nous avons obtenu d'une part des huiles (avec la cétone F 122°), d'autre part un corps cristallisé F 88°-89° (avec la cétone F 55°).

CHAPITRE IV

HYDROGÉNATION TOTALE DES DIBENZYL-CYCLOHEXANONES F 122° ET F 55°

Pour obtenir des dérivés des cétones F 122° et F 55° et les comparer, nous avons utilisé et complété les résultats déjà obtenus dans cette voie par MM. Cornubert et De Demo. Ces auteurs, voulant préparer l'alcool secondaire dérivé de la cétone, n'ont obtenu que la cétone inaltérée à côté d'huiles provenant de la fixation de l'hydrogène sur les doubles liaisons nucléaires. Devant ce résultat, ils ont songé à hydrogéner totalement les dibenzyl-cyclohexanones en dihexahydrobenzyl-cyclohexanones par fixation de 7 molécules d'hydrogène.

Nous avons repris ces essais en modifiant légèrement le mode opératoire. Au lieu d'opérer sous une pression d'un mètre d'eau, ce qui exige 10 heures pour fixer 7 molécules d'hydrogène sur 2,5 gr. de cétone, nous avons opéré, en utilisant une pression d'hydrogène de 40 kilos.

4 gr. de cétone à hydrogéner sont dissous dans 150 cmc. d'éther anhydre; cette solution est placée dans un flacon de 200 cm³ contenant 4 gr. de noir de platine; un bouchon percé ferme incomplètement cette fiole, qui est placée dans une bombe à parois épaisses dont le couvercle porte un pointeau de remplissage et un manomètre permettant de connaître à tout instant la pression restante dans l'appareil.

Comme le balayage de l'appareil par le gaz carbonique est impossible, on fait tout d'abord le vide dans la bombe, puis on la remplit d'hydrogène.

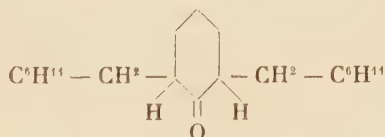
La fixation de sept molécules d'hydrogène sur 10 gr. de cétone demandait une baisse de pression de 15 kilos et était effectuée en deux jours de travail, soit une baisse horaire d'un kilo de pression. Pour être sûr de l'hydrogénation totale des cétones, on les remplaçait dans la bombe avec un platine reposé et on continuait d'agiter jusqu'à ce que la baisse de pression journalière soit inférieure à un kilo (par suite des fuites inévitables, la pression baissait de 0,5 à un kilo en 24 heures sous 40 kilos).

A. — Hydrogénation totale de la cétone F 122°.

Suivant l'activité du platine employé, nous avons retrouvé soit la cétone F 78°, soit des mélanges des alcools F 73° et F 92°, déjà décrits par MM. Cornubert et De Demo.

Les produits bruts fondaient à 60°-65°.

Une première purification dans l'alcool permettait d'isoler la dihexahydrobenzyl-cyclohexanone F 78° (le moins soluble des 3 corps engendrés).



CORPS F 78°. — Il se présente sous l'aspect de petites paillettes carrées incolores.

Comme l'ont montré MM. Cornubert et De Demo, c'est une cétone donnant une oxime fondant à 95° et une semicarbazone fondant à 157°.

A. — Nous avons hydrogéné cette cétone par le platine et nous avons obtenu un mélange de deux corps fondant respectivement à 73° et 92°, on obtenait 30 % de corps F 73° et 70 % de corps F 92° (le mélange des corps F 78° et F 73° fond à 63°-64° et le mélange des corps F 78° et F 92° fond à 68°-69°). Afin de préciser les circonstances de formation des alcools F 73° et 92° et dans le but d'accroître le rendement en corps F 73°, corps extrêmement soluble dans tous les solvants usuels et par suite difficile à purifier, nous avons hydrogéné dans des conditions assez diverses cette cétone F 78°.

a) Nous avons dissous 10 gr. de corps F 78° dans 100 cm³ d'éther anhydre et nous avons agité pendant 6 heures avec un platine d'activité 12 minutes, à la pression atmosphérique, le volume fixé a été de 1200 cc. L'activité d'un platine telle que la définit M. le professeur Vavon, se mesure comme suit :

Sous la pression atmosphérique, on agite 2 gr. du platine à essayer avec 35 gr. de pinène redistillé sans addition de solvant, on laisse fixer 500 cm³ d'hydrogène et on note le temps nécessaire à la fixation des 1000 cm³ suivants; le nombre de minutes ainsi trouvé est celui qui caractérise l'activité du platine mis en expérience. Un très bon platine fait absorber les 1000 cc. en 10 à 12 minutes; un platine d'activité moyenne le fait en 15-16 minutes.

Nous avons obtenu 30 % de corps F 73° et 70 % de corps F 92°.

b) Un essai identique avec un platine d'activité 15 minutes ne nous a fourni que de l'alcool F 92°; on opérerait sous une pression d'hydrogène de 1 mètre d'eau.

c) Utilisant le même platine, nous avons opéré sous une pression de 40 kilos d'hydrogène; mais ici encore nous n'avons obtenu que de l'alcool F 92°.

d) Comme MM. Cornubert et De Demo avaient obtenu l'alcool F 92° par hydrogénation de la cétone F 78° par le sodium et l'alcool absolu, nous avons fait une série d'essais en milieu acide, espérant ainsi favoriser la formation de l'alcool F 73°.

1° Nous avons dissous 1 gr. de cétone F 78° dans 15 cc. d'acide acétique cristallisable et nous avons opéré avec un platine d'activité 15 minutes sous une pression de 35 kilos, ici encore nous n'avons obtenu que de l'alcool F 94°.

2° 2 gr. de cétone F 78° sont dissous dans 50 cc. d'acide acétique cristallisable additionnés de 5 cm³ d'acide chlorhydrique fumant (10 N). On utilisait le platine précédent, et on opérait sous une pression d'un mètre d'eau; la fixation a été très lente. Après avoir fixé 300 cm³ d'hydrogène en 4 heures, on a chassé le solvant sous un vide réduit et après neutralisation au carbonate de sodium on a retrouvé 1,2 gr. de cétone F 78° inaltérée, à côté d'huiles incristallisables.

Nous avons utilisé pour ces deux essais un platine d'activité 15 minutes qui, en milieu neutre, ne nous avait jamais fourni d'alcool F 73°; si donc nous trouvions de ce corps dans ces essais en milieu acide, nous étions en droit de penser que, seule la nature du solvant avait orienté l'hydrogénation du côté du corps F 73°.

3° Nous avons alors refait un essai en milieu acide à la pression ordinaire en employant un platine d'activité 12 minutes; 2 gr. de cétone F 78° avaient été dissous dans 50 cc. d'acide acétique additionnés de 5 cc. d'acide chlorhydrique fumant, nous n'avons obtenu, après une fixation très lente de 300 cc. en 9 heures, qu'une huile noirâtre d'où nous n'avons rien pu faire cristalliser, même après amorçage par les alcools F 92° et F 73°.

Ces essais en milieu acide ne nous ayant rien donné, nous croyons pouvoir dire que la formation d'alcool F 73° est essentiellement liée à la valeur du platine utilisé. En effet, ayant préparé un nouveau noir de platine d'activité 11 minutes, nous avons obtenu à partir de la cétone F 78° environ 30 % de corps F 73° à côté de 70 % de corps F 92°, résultat comparable à celui du premier essai.

Enfin, partant de la dibenzyl-cyclohexanone F 122°, nous avons obtenu, en utilisant ce dernier platine, 20 % de corps F 73°, à côté de cétone F 78° et d'alcool F 92° — on opérerait sous une pression de 30 à 40 kilos.

B. — Distillation de la cétone F 78°.

Comme nous avons obtenu l'isomère F 55° de la dibenzyl-cyclohexanone F 122° par distillation sous un vide réduit, nous avons dans le même but tenté la distillation de 5 gr. de la dihexahydrobenzyl-cyclohexanone F 78°, à 226° sous un vide de 16 mm. de mercure.

Après un préchauffage d'une demi-heure, nous avons retrouvé 3,7 gr. de cétone F 78° et 1,2 gr. d'huile légèrement jaune qui n'a pas laissé déposer de corps F 78°, même après amorçage.

En répétant cet essai afin d'augmenter notre richesse en huile, nous avons porté la durée du préchauffage à deux heures. Dans ces conditions, le rendement en huile est passé de 24 % à 27 %.

Cette huile a été conservée pendant 10 jours sous vide sans que les amorces de cétone F 78° ne se soient développées.

Nous avons alors tenté de faire une semi-carbazone sur 3 gr. de cette huile en employant 3 gr. de chlorhydrate de

semi-carbazide (soit 2,5 mol.) et 2,5 gr. d'acétate de soude (2,8 mol.) dissous dans 25 cc. d'alcool ordinaire additionnés de 5 cc. d'eau.

Après un chauffage au reflux de 9 heures, nous avons isolé avec un rendement de 50 %, une semi-carbazone F 157° identique à celle obtenue à partir de la cétone F 78°. Devant ce résultat inattendu nous nous sommes demandé si l'acide chlorhydrique libéré par la réaction n'avait pas une influence transposante sur cette huile.

Nous avons alors essayé de vérifier cette hypothèse en dissolvant 1 gr. d'huile dans 30 cc. d'alcool additionnés d'un centimètre cube de solution chlorhydrique 10 N, nous avons porté à 80° pendant une demi-minute et par refroidissement nous avons obtenu un important précipité de cétone F 78° (50 %), à côté d'huiles auxquelles on a fait subir le même traitement; elles ont alors laissé déposer en abondance la cétone F 78°. Il semble bien que nous nous trouvons en présence d'un équilibre. La transposition est donc très nette et il est inutile d'essayer de faire agir l'hydroxylamine ou la semi-carbazide sur cette huile dans l'espoir de trouver une oxime ou une semi-carbazone différente de celles obtenues à partir de la cétone F 78°.

Nous noterons que nous avons eu des résultats identiques avec l'huile obtenue par oxydation chromique du dihexahydro-benzyl-cyclohexanol F 58°-61°.

CORPS F 73°. — Comme nous l'avons vu, la seule préparation qui nous a permis d'atteindre ce corps F 73° est l'hydrogénation en milieu neutre, par un platine particulièrement actif, soit de la cétone F 122°, soit de la déhexalhydrobenzyl-cyclohexanone F 78°. On obtient ainsi un mélange des deux corps F 73° et F 92°, mélange fondant à 75° et extrêmement soluble dans les solvants usuels (alcool, mélanges hydroalcooliques, alcool méthylique,

benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther de pétrole 30°-60°, éther de pétrole de point d'ébullition 120°).

Aussi leur séparation est-elle assez pénible. Le meilleur moyen est encore de dissoudre ce mélange dans une faible quantité d'éther de pétrole 30°-60° et de laisser évaporer extrêmement lentement, l'alcool F 92° se sépare le premier sous forme de petits prismes, puis on obtient l'alcool F 73° qui se dépose en aiguilles s'agglomérant en houppes; on reprend alors ces cristaux et par redissolution dans l'alcool on enlève les premiers dépôts contenant encore de l'alcool F 92°.

Comme le montre la courbe des points de fusion des mélanges des corps F 73° et F 92°, toute quantité de ce dernier au delà de 4% tend à élever le point de fusion. Le minimum étant très voisin de la teneur de 97% en corps F 73°.

Nous avons fait de même pour des mélanges de corps F 73° et F 78°, afin de nous assurer de la non-identité de ces deux corps. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

COMPOSITION DU MÉLANGE		SUITE	FOND
25 % de 78°	75 % de F 73°	61°-62°	65°-66°
10 % de 78°	90 % de F 73°	65°-66°	70°
4 % de 78°	96 % de F 73°	70°-71°	72°

Oxydation. — Nous avons d'autre part vérifié que le corps F 73° était bien un alcool dérivant de la cétone F 78° en oxydant 1,5 gr. de ce corps par un mélange chromique constitué par 0,5 gr. de bichromate de potasse, 0,70 gr. d'acide sulfurique et 7 cc. d'eau. Après un chauffage d'une demi-heure au bain-marie, on retire 0,5 gr. de cétone F 78° à côté de 1 gr. de l'alcool F 72°, qui a été oxydé ensuite par la même quantité de mélange chromique, mais en chauffant pendant une heure.

On obtient alors uniquement la cétone F 78°. Cette oxydation est donc assez lente, surtout par comparaison avec celle réalisée sur l'alcool F 92°.

Pour voir si l'acide sulfurique n'avait pas donné lieu à une transposition, nous avons chauffé au bain-marie 0,75 gr. de corps F 73° avec une solution de 0,35 gr. d'acide sulfurique concentré dissous dans 3,5 cc. d'eau. Après avoir maintenu pendant une demi-heure à 100°, nous avons retrouvé 0,70 gr. d'alcool F 73°; il n'y a donc pas eu de transposition et l'alcool F 73° dérive bien de la cétone F 78°.

Essai de Préparation du Phtalate acide. — Nous avons aussi essayé d'obtenir un phtalate acide dérivé de l'alcool F 73°; à 1,5 gr. de ce corps dissous dans 30 cc. d'éther anhydre on ajoute 0,50 gr. d'amidure de sodium, soit 2 fois la quantité théorique; on maintient au reflux pendant 8 heures, puis on ajoute 0,8 gr. d'anhydride phtalique pulvérisé (soit 1 molécule) et chauffe à nouveau pendant 8 heures; après le traitement d'usage, nous avons trouvé uniquement l'alcool F 92°. Il y a donc eu transformation de l'alcool F 73° en alcool F 92°.

Phényl-uréthane. — Nous avons retrouvé la phényl-uréthane F 149° déjà décrite par MM. Cornubert et De Demo. Il se forme très lentement à froid et la précipitation totale demande 8 jours; on l'obtient avec un rendement de 90 %, ce qui nous permet d'affirmer que nous avons purifié le corps F 73° en laissant au plus 10 % d'impuretés; nous avons en effet retrouvé 5 % de phényluréthane F 135° dérivant de l'alcool F 92°.

CORPS F 92°. — Après l'avoir extrait des premiers dépôts obtenus à partir du mélange des corps F 92° et F 73° nous l'avons purifié dans l'alcool, où il est assez soluble; il fond alors à 92°.

Oxydation. — Nous avons montré que cet alcool dérive de la cétone F 78° et qu'une oxydation chromique du corps F 92° redonne la cétone F 78°.

Nous avons oxydé 2,2 gr. de corps F 92° par 0,73 gr. de bichromate de potasse dissous dans 1 gr. d'acide sulfurique et 10 gr. d'eau. Après avoir maintenu pendant une demi-heure à 100°, on obtient 2 gr. de cétone F 78° à côté de 0,1 gr. de corps F 92° non oxydé.

Cette oxydation est donc beaucoup plus facile que celle de l'alcool correspondant F 73°. Nous avons essayé de même l'action de l'acide sulfurique à la même concentration, afin de voir s'il y avait dans ces conditions possibilité de transposition.

2,2 gr. de corps F 92° ont été portés à 100° avec un mélange de 1 gr. de So'H^2 dissous dans 10 cc. d'eau. Après une demi-heure, nous avons recueilli 2,1 gr. d'alcool F 92°, il n'y avait donc pas à craindre de transposition par l'acide sulfurique lors de l'oxydation. De même que l'alcool F 73°, l'alcool F 92° dérive donc bien de la cétone F 78°.

Distillation. — Nous avons cherché à obtenir l'alcool F 73° à partir de l'alcool F 92°. 5 gr. ont été préchauffés pendant une heure à 227°, sous un vide de 15 mm. de mercure, puis distillés. Nous avons trouvé 4,8 gr. d'alcool F 92° inaltéré à côté de 0,1 gr. fondant à 78°-80°. Le mélange de ce corps avec la cétone F 78° a fondu à 65°-66°, ce n'est donc pas de la cétone (ce qui est normal). Mélangé à l'alcool F 73°, il a fondu à 76°-77°, et mélangé à l'alcool F 92°, il a fondu à 87°-88°. Il n'est donc pas possible de conclure à une transposition de l'alcool F 92° en l'alcool F 73°.

Phényl-uréthane. — On l'obtient après 2 heures de contact à froid de 1,5 gr. d'alcool F 92° avec 1 gr. d'isocyanate

de phényle dissous dans 10 cc. d'éther de pétrole 30°-60° anhydre. Le rendement est de 90 %, et après purification elle fond à 136°.

C. — Hydrogénation totale de la Cétone F 55°.

Nous n'avons pu, dans ce cas, nous arrêter au stade cétone, comme nous l'avions fait pour la cétone F 122°, car le corps obtenu se présente à l'état liquide. Nous avons donc hydrogéné à fond jusqu'à saturation de toutes les doubles liaisons phényliques et de la double liaison carboxylique. Cet état était atteint après 10 h. d'agitation dans la bombe chargée à 40 kilos de pression et contenant deux grammes de cétone F 55° dissous dans 100 cc. d'éther anhydre.

Changeant chaque jour de noir de platine on réhydrogène jusqu'à ce que la baisse de pression devienne insignifiante (d'un demi à un kilo de pression par 10 heures d'agitation suivies de 14 heures de repos). Dans ces conditions, après avoir chassé le solvant à froid, on obtient une huile qui cristallise au bout de deux à trois jours; mais les cristaux obtenus sont malheureusement extraordinairement solubles dans tous les solvants usuels, au point que quelques gouttes d'un solvant quelconque suffisent à dissoudre plusieurs grammes de ces cristaux. Cette extrême solubilité (plus grande encore que celle de l'alcool F 73°) nous a considérablement gêné et ne nous a pas permis d'obtenir un alcool rigoureusement pur.

Laissant cristalliser lentement les huiles génératrices, on obtenait de gros cristaux qu'un essorage séparait de l'huile restante; un clairçage très léger à l'éther de pétrole 30°-60° laissait des cristaux fondant à 53°-55°, qui, redissous dans une très faible quantité d'éther de pétrole 30°-60° étaient abandonnés à cristallisation lente.

Répétant plusieurs fois ce mode opératoire, nous avons obtenu un corps cristallisé, encore un peu gras au toucher, qui a fondu à 58°-61° et malgré nos efforts nous n'avons pu remonter son point de fusion.

Nous nous sommes demandé si ce corps ne serait pas un mélange en proportions définies des alcools F 73° et F 92°.

Nous avons donc construit la courbe des mélanges des corps F 73° et F 92° en cherchant à resserrer les points au voisinage du point bas de la courbe.

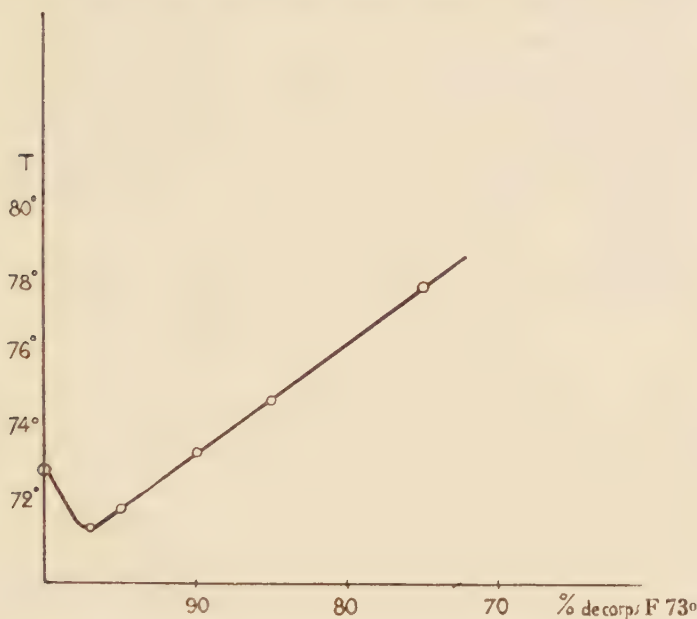
Ce tableau, résumé par une courbe, indique les résultats obtenus.

% DE CORPS F 73°	% DE CORPS F 92°	SUINTE	COULE	CLAIR
100	0		72,5	73
99	1		72	73
97	3		71,5	73
96	4		72	74
95	5	71	72	74-75
90	10	71	73-74	76
85	15	71	75	77
75	25	73	78	80
50	50	77	80	82
25	75	86	87-88	89
0	100		91	92

Le point le plus bas observé est donc 71°5 pour 97 % de corps F 73°; il se trouve donc 10 degrés au-dessus du point de fusion du corps F 58°-61° qui n'est donc pas un mélange des deux alcools F 73° et F 92°.

Mais comme la certitude sur ce point a une importance capitale pour la différenciation des deux cétones F 122° et F 55°, nous avons utilisé à nouveau la méthode précédente pour montrer que la phényl-uréthane F 103° obtenue à partir du corps F 58°-61° n'est pas une solu-

tion solide ou une combinaison moléculaire des phényl-uréthanes F 136° et F 149° des alcools F 92° et F 73°.



Courbe de fusion des mélanges F 73° F 92°

Préparation du phényl-uréthane F 103°. — Deux grammes de corps F 58°-61° sont dissous dans 20 cc. d'éther de pétrole 30°-60° anhydre, on ajoute 1,2 gr. d'isocyanate de phényle. Au bout de 6 heures, les cristaux commencent à se déposer et pendant dix jours leur quantité ne cesse de croître. Nous avons isolé du phényl-uréthane F 149° avec un rendement de 10 %, puis le corps F 103° avec un rendement de 60 %.

Cet essai, refait dans des conditions identiques, nous a fourni en tête 12 % de corps F 149°, puis 55 % de corps F 103°. Un dernier essai sur deux grammes de corps fon-

dant à 56°-58° nous a fourni uniquement la phényl-uréthane F 103° avec un rendement de 65 %.

Ces résultats nous montrent que le corps F 58°-61° n'est pas pur et contient environ 10 % d'alcool F 73°.

Cette hypothèse est bien en accord avec ce qu'on observe lors de la fusion des mélanges du corps F 58°-61° et de l'alcool F 73°. Le point de fusion ne tombe pas brutalement comme dans le cas de corps totalement différents, mais a baissé d'environ deux degrés.

Le mélange du corps F 58°-61° et de la cétone F 78° a fondu à 54-55°.	
—	— et de l'alcool F 73° a fondu à 60°.
—	— F 92° — à 63°.

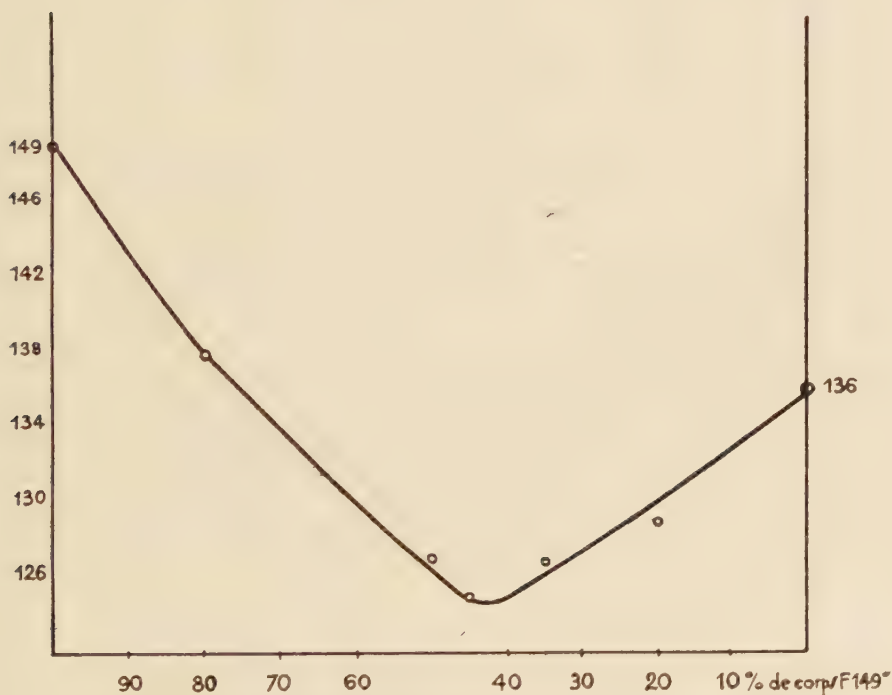
On peut facilement expliquer la présence du corps F 73° dans cet alcool F 58°-61°. La préparation de la cétone F 55° à l'état de pureté est difficile, et ce corps contient toujours au minimum 2 à 3 % de cétone F 122°; d'autre part, nous savons que sous l'influence du platine 4 % environ de corps F 55° se transposent en cétone F 122°. Cette cétone F 122° s'est donc hydrogénée en donnant uniquement de l'alcool F 73°.

(Nous ignorons pourquoi nous avons obtenu uniquement de l'alcool F 73° dans l'alcool F 58°-61°, alors que par hydrogénation de la cétone F 122° nous avons eu seulement 30 % de corps F 73° à côté de 70 % de corps F 92°.) L'alcool F 73°, moins soluble que l'alcool F 58°-61° s'est tout naturellement accumulé dans les têtes de cristallisation, mais malgré nos efforts, nous n'avons pu réaliser de séparation; le point de fusion n'a pu dépasser 61°.

Le phényl-uréthane F 103° a été purifié aussi complètement que possible et son point de fusion n'a jamais dépassé 104°, température à laquelle il s'est stabilisé.

Dans la courbe des mélanges des uréthanes F 136° et F 149°, le point de fusion le plus bas a été de 126°, comme le montre le tableau et la courbe suivants :

% D'URÉTHANE		LE MÉLANGE		
F 149°	F 136°	Suinte	Coule	Clair
20	80	127	129	131
35	65	124	127	131
40	60	125	127	128
45	55	124	125	128
50	50	124	127	131
60	40	123	126-131	133
80	20		136-140	142



Courbe de fusion des mélanges F 149°-F 136°

Il semble donc bien que l'alcool F 58°-61°, quoique souillé par 10 p. 100 environ d'alcool F 73°, soit un corps nouveau différent des alcools F 92° et F 73°. Les résultats de l'oxydation de l'alcool F 58°-61° nous confirment dans cette idée.

Oxydation. — Alors que par oxydation chromique des alcools F 73° et F 92° on obtient une cétone fondant à 78°, dans le cas de l'alcool F 58°-61° on engendre un liquide. 2,2 gr. de cet alcool sont oxydés par le mélange chromique (acide sulfurique 1 gr., eau 10 gr., bichromate de potassium 0,7 gr.) à la température du bain-marie; après le traitement ordinaire, on obtient une huile qui ne donne pas d'oxime. Craignant alors d'avoir fait une oxydation incomplète, cette huile a été à nouveau oxydée par 11 cc. de mélange chromique. Après traitement d'usage, on a une huile qui, conservée pendant quinze jours sous vide, n'a pas cristallisé. Nous avons fait l'oxime sur 1 gr. de cette huile dissous dans 20 cc. d'alcool contenant 5 cc. d'eau, auxquels on ajoute 0,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,6 gr. d'acétate de sodium. Après avoir maintenu au reflux pendant 8 heures, on obtient, avec 80 % de rendement, un corps fondant à 94° qui n'est autre que l'oxime de la cétone F 78°.

Nous avons alors préparé la semi-carbazone sur deux grammes de cette huile dissous dans 30 cc. d'alcool. On ajoute 2 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide (3 mol.) et 1,7 gr. d'acétate de sodium (3,2 mol.); après 9 heures de reflux, on obtient avec 50 % une semi-carbazone fondant à 157° identique à celle préparée à partir de la cétone F 78°.

Ces résultats nous faisant pressentir une transposition de l'huile, sous l'influence de l'acide acétique libéré, nous avons refait l'oxime en utilisant dans les mêmes conditions 0,80 gr. de carbonate de calcium et 0,75 gr.

de chlorhydrate d'hydroxylamine pour 1,5 gr. de cétone liquide. Après avoir maintenu au reflux pendant 8 heures, nous avons encore obtenu l'oxime F 95° avec un rendement de 70 %.

D'après ce résultat, nous devons imputer cette transposition à l'acide chlorhydrique pouvant exister à l'état de traces dans le milieu hydroalcoolique du fait de l'équilibre, aussi avons-nous refait une oximation sur 0,5 gr. d'huile en employant 0,25 gr. d'acétate de sodium et 0,5 gr. de sulfate d'hydroxylamine; d'après les résultats acquis dans l'étude des cétones F 122° et F 55° nous savons que l'acide sulfurique transpose plus difficilement que l'acide chlorhydrique. Cependant, après un reflux de 6 heures, nous avons obtenu l'oxime F 95° avec 80 % de rendement.

L'oxime F 95° et la semi-carbazone F 157° étant caractéristiques de la cétone F 78° nous sommes donc forcé d'admettre que sous l'influence des réactifs acides, cette cétone liquide se transpose en cétone F 78°; effectivement, après avoir porté pendant trois heures au reflux 2,5 gr. d'huile dissous dans 30 cc. d'alcool ordinaire additionnés de 2 cc. d'acide chlorhydrique commercial (soit 0,8 gr. d'HCl), c'est-à-dire la quantité d'acide entrant en jeu dans le premier essai d'oximation), nous avons obtenu 1,9 gr. de cétone F 78° (soit 70 %) il restait une huile qui, additionnée à nouveau d'acide chlorhydrique, s'est transformée presque intégralement en cétone F 78°. Il n'est donc pas étonnant que l'oxime et la semi-carbazone trouvées précédemment appartiennent à la cétone F 78°.

Des résultats identiques ayant été observés avec l'huile obtenue par distillation de la cétone F 78° (voir précédemment), nous avons voulu montrer l'identité de ces deux huiles.

Comme les dérivés (oxime-semi-carbazone) ne pouvaient être utilisés du fait de la transposition, nous avons encore eu recours à l'hydrogénation par le platine. Ces deux huiles nous ont donné l'alcool F 58°-61° identique à celui déjà obtenu par hydrogénation totale de la cétone F 55°.

Ce retour au même alcool nous permet donc d'affirmer l'identité de l'huile obtenue par distillation de la cétone F 78° et de celle obtenue par oxydation de l'alcool F 58°-61°, mais il nous permet aussi de montrer que la cétone liquide correspond bien à l'alcool F 58°-61° et que l'oxydation de ce dernier n'a pas introduit de transposition dans la molécule. Nous avons d'ailleurs vérifié ce point en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie 2,2 gr. de corps F 58°-61° avec une solution de 1 gr. d'acide sulfurique dans 10 gr. d'eau; nous avons retrouvé 2,1 gr. (soit 95 %) d'alcool F 58-61° inaltéré.

Nous avons donc obtenu des dérivés des cétones F 122° et F 55° se différenciant nettement et, par suite, nous considérerons ces cétones comme des isomères véritables; nous avons montré du même coup que les transpositions observées sur les cétones F 122° et F 55° se manifestent aussi entre les dihexahydrobenzyl-cyclohexanones, l'une F 78° et l'autre, liquide.

CHAPITRE V

OBTENTION ET HYDROGÉNATION DE LA DIHEXAHYDROBENZYLIDÈNE- CYCLOHEXANONE F 93°

Le but de cette étude était de retrouver par une autre voie les corps obtenus lors de l'hydrogénation totale des cétones F 122° et F 55° par catalyse au noir de platine.

De plus, cette synthèse devait nous permettre de vérifier la constitution des corps obtenus par cette dernière méthode et de leur attribuer une structure d' $\alpha\alpha'$ dihexa-hydro-benzyl-cyclohexanone.

Pour ce faire, nous avons préparé l'aldéhyde cyclohexane carbonique que nous avons condensée avec la cyclohexanone. Nous avons obtenu une $\alpha\alpha'$ dihexa-hydro-benzylidène-cyclohexanone qui, par hydrogénation au nickel formique, nous a fourni la dihexahydrobenzyl-cyclohexanone F 78°, identique à celle obtenue à partir de la cétone F 122°.

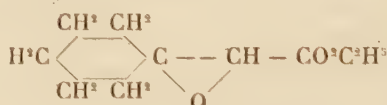
A. — Préparation de l'aldéhyde cyclohexane carbonique $C^7H^{12}O$.

Nous avons employé dans une première série d'essais la méthode de Darzens et Lefébure (*C. R.* 1906, n° 142, page 714). Ces auteurs préparent l'éther sel $C^7H^9CO^2ClCH^3$ en chauffant 200 gr. d'acide monochloracétique avec

120 gr. d'alcool éthylique en présence de 25 gr. d'acide sulfurique concentré. Après un reflux de 6 heures, on ajoute 200 gr. d'eau. Après avoir décanté, on distille à la pression ordinaire et recueille 100 gr. de monochloracétate d'éthyle passant à 144°-146°.

Puis on condense vers 0° une molécule de cyclohexanone avec une molécule d'éther monochloracétique, en ajoutant lentement une molécule d'éthylate de sodium, obtenue en distillant dans le vide à 180° la solution d'un atome de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu.

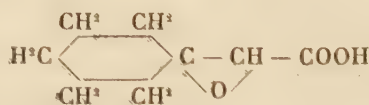
Après avoir abandonné le mélange pendant 48 heures, on le porte pendant 6 heures au bain-marie. Après reprise par l'eau, l'éther glycidique



est décanté, séché puis distillé; il passe à 121°-122° sous 14 mm. de mercure.

Partant de 20 gr. de cyclohexanone et de 24 gr. d'éther monochloracétique, on obtient 28 gr. d'éther glycidique avec un rendement de 76 %. Cet éther possède une odeur extrêmement désagréable.

Puis cet éther glycidique est saponifié par la soude. On chauffe une molécule (184 gr.) avec 50 gr. de soude (1 molécule 1/4) et 50 gr. d'alcool au bain-marie pendant 2 heures; après reprise par l'eau qui dissout le sel de sodium de l'acide, on acidifie par SO^4H^2 à 10 %, ce qui libère l'acide :



dont la distillation dans le vide fournit, par départ de gaz carbonique, l'aldéhyde cyclohexane carbonique, avec un rendement de 10 à 15 %. Cette dernière décomposition est parfois très brutale et presque explosive.

Cette préparation, très longue et d'un rendement total très faible, a été abandonnée; elle nécessite d'autre part de passer par des matières intermédiaires très désagréables à manipuler, et nous avons alors utilisé la méthode plus simple de Bodroux, qui fait réagir l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du chlorure de cyclohexyle.

Préparation du chlorure de cyclohexyle. — On porte au reflux pendant trois heures un mélange de 500 gr. de cyclohexanol avec 1.000 gr. d'acide chlorhydrique ordinaire. Par décantation on sépare la couche inférieure qu'on distille en présence de bisulfate de potasse afin de transformer le cyclohexanol restant en cyclohexane (E 84°); une redistillation fournit 360 gr. de chlorure de cyclohexyle passant à 135-140°, soit un rendement de 60%.

Préparation de l'orthoformiate d'éthyle.



Dans le mélange de 3 litres d'alcool absolu avec 490 gr. de chloroforme, on jette par petits fragments 207 gr. de sodium; la masse s'échauffe et il faut un énergique refroidissement. Au bout de deux heures, tout le sodium a disparu; on essore le sel formé qu'on lave à l'alcool absolu puis on chasse l'alcool en excès; par distillation, on obtient 140 gr. d'orthoformiate passant à 140°-143°, soit un rendement de 24 %.

Préparation de l'aldéhyde. — On fait le magnésien sur 12 gr. de magnésium, 59 gr. de chlorure de cyclohexyle

et 200 cc. d'éther anhydre; le magnésien se fait avec un très fort dégagement de chaleur. Lorsque la réaction se calme, on porte pendant deux heures au reflux puis on introduit 74 gr. d'orthoformiate d'éthyle en solution dans 100 cc. d'éther anhydre. On chauffe pendant 3 heures au reflux.

Après le traitement d'usage, on distille à la pression ordinaire.

Nous avons remarqué qu'il n'y avait pas intérêt à opérer la condensation sur des quantités plus fortes de matière, sinon le rendement baissait rapidement, les quantités optima étant de 12 gr. de magnésium, 60 gr. de chlorure de cyclohexyle et 75 gr. d'orthoformiate d'éthyle (soit une demi-molécule).

Lors de la distillation du corps obtenu en fin de condensation, nous avons noté deux paliers dans la montée du thermomètre, l'un vers 160°-163°, l'autre entre 210° et 215°, les poids des distillats recueillis à ces températures respectives variant dans des proportions considérables d'une condensation à l'autre. Les unes ont donné un même poids de distillat à 214° qu'à 162°, les autres ont permis de recueillir deux fois plus de matière à 214° qu'à 162°; enfin, dans quelques essais, le palier à 163° disparaît et la distillation a eu lieu entre 210° et 215°; mais nous avons remarqué que la somme des poids des distillats recueillis à 163° et à 214° est sensiblement constante dans tous nos essais. En opérant sur une demi-molécule de magnésien, on obtient un poids total moyen de 25-30 gr. de matière, soit un rendement de 35-40 %.

Condensation de l'aldéhyde et de la cyclohexanone. — Nous avons fait de multiples essais de condensation de cet aldéhyde brut et de la cyclohexanone, en présence de soude à 30 % comme l'indique Wallach (*Liebigs Ann.*, 1906, t. 347, p. 333). Sur 15 essais où nous avons utilisé

les portions de point d'ébullition 163° , un seul nous a fourni, avec un très faible rendement, l' $\alpha\alpha'$ dihexahydrobenzylidène-cyclohexanone F 93° ; les mêmes essais sur les portions passant à 214° ont tous été négatifs.

Nous avons, mais toujours sans succès, tenté une systématique en faisant d'abord varier la quantité de soude à 30 % introduite dans le mélange de deux molécules du corps isolé à 163° avec une molécule de cyclohexanone, puis en faisant varier la concentration de la soude employée.

Nous avons alors purifié l'aldéhyde par passage par la semi-carbazone; celle-ci a été obtenue avec un rendement de 50 % en portant pendant une heure au reflux une molécule d'aldéhyde avec 1,1 molécule de chlorhydrate de semi-carbazide et 1,1 molécule d'acétate de sodium dissous dans 500 cc. d'alcool ordinaire. Nous avons obtenu la même semi-carbazone F 167° - 170° en utilisant soit les portions passant à 163° , soit celles passant à 214° .

Nous avons fait retour à l'aldéhyde en plaçant 20 gr. de semi-carbazone F 167° dans un ballon contenant une solution d'acide oxalique à 20 gr. par litre et en entraînant à la vapeur (l'acide sulfurique primitivement employé à la concentration de 10 % nous avait conduit à des masses gommeuses qui diminuaient fortement le rendement de cette régénération). De cette façon, dès que l'aldéhyde est libérée de sa combinaison, il est entraîné par le courant de vapeur; une extraction à l'éther suivie d'une distillation, nous a fourni avec 95 % de rendement, un corps passant à 158° - 162° de constantes :

$$d_{18^{\circ}} \quad 0,9265 \qquad n_{D18^{\circ}} \quad 1,4510.$$

Wallach (*Lieb. Ann.* 1906, t. 347), donne

$$d_{19^{\circ}} \quad 0,9263 \qquad n_{D19^{\circ}} \quad 1,4495 \qquad Eb = 159^{\circ}.$$

On obtenait en outre, passant entre 213° et 215°, 3 à 5 % d'une huile de constantes :

à 17° $d = 0,9106$
 $n_D = 1,4545$

à 19° $d = 0,9054$
 $n_D = 1,4509$

Par contre, si le temps écoulé entre l'hydrolyse de la semi-carbazone et la distillation dépasse trois jours, on obtient une plus forte proportion de produit passant à 214° au détriment du rendement de la portion obtenue à 163°, ce qui laisserait croire que le corps isolé à 214° serait le produit de polymérisation de l'aldéhyde cyclohexanone carbonique, puisque ce corps, de point d'ébullition 214°, donne la même semi-carbazone F 167° que l'aldéhyde passant à 160°.

Ce dernier se condense facilement avec la cyclohexanone pour engendrer l' $\alpha\alpha'$ dihexahydrobenzylidène-cyclohexanone F 93°. On ajoute 18 gouttes d'une solution aqueuse de soude à 30 % au mélange de 15,7 gr. d'aldéhyde (éb. 160°) et de 8 gr. de cyclohexanone sans utiliser de solvant; après deux heures de contact, il précipite 13,2 gr. d'un corps qui, purifié dans l'alcool ordinaire, fond à 93° (Rendement : 67 %).

Ce produit de condensation se présente sous forme de longues aiguilles très légèrement jaunâtres, alors que l' $\alpha\alpha'$ dibenzylidène-cyclohexanone F 118° est d'un jaune intense. Cet affaiblissement de la teinte peut s'interpréter par la disparition partielle des doubles liaisons conjuguées.

Hydrogénation du produit de condensation. — Par hydrogénation au nickel, de 10 gr. du corps F 93° en solution alcoolique, nous avons obtenu 7 gr. d'un corps se présentant sous forme de paillettes carrées fondant à 78°, identiques à la dihexahydrobenzyl-cyclohexanone F 78°

obtenue par hydrogénation au platine de la cétone F 122° ; le reste était formé par une huile de couleur très claire laissant déposer à la longue des cristaux de corps F 78°. Cette hydrogénation se fait facilement ; le volume à fixer (1.200 cc.) a été absorbé en 1 h. 30.

Nous avons aussi hydrogéné 2 gr. de corps F 93° par le noir de platine. Après avoir fixé 400 cc. en 4 heures, nous avons isolé un mélange de 20 % de dihexa-hydrobenzyl-cyclohexanol F 73°, 60 % de l'isomère fondant à 94° et 20 % d'huiles. Nous retrouvons donc les alcools déjà obtenus par hydrogénation de la cétone F 122°.

Essais sur le produit de condensation. — Nous avons enfin distillé sous vide 5 gr. du produit de condensation F 93° en maintenant pendant une heure la température à 230°-235° sous 11 mm. de mercure. Nous avons obtenu une huile jaune qui a laissé déposer au bout de cinq jours 3 gr. de corps F 93° ; les essais d'hydrogénation au nickel et au platine de l'huile restante ne nous ont rien donné, la fixation d'hydrogène était extraordinairement lente.

Nous avons de même soumis à l'action des rayons ultra-violets, un gramme de corps F 93°, et nous avons vu son point de fusion baisser régulièrement. Après 10 jours d'insolation, il était de 79°-81° ; après un mois on avait un vernis pâteux vers 50°-60°, que nous avons essayé, mais sans succès, d'hydrogéner d'abord au nickel, puis au platine ; nous n'avons obtenu qu'un vernis foncé incristallisable.

CHAPITRE VI

OXIMES ET AMINES DES $\alpha\alpha'$ DIBENZYL- CYCLOHEXANONES

A. — Oximes.

En reproduisant les oximes F 183° et F 90°, de la dibenzylidène-cyclohexanone F 122°, déjà décrites par MM. Cornubert et De Demo, nous nous sommes heurté à des difficultés de préparation, la répétition dans des conditions aussi identiques que possible d'un mode opératoire déterminé nous conduisant à des résultats différents. Nous avons par suite cherché à préciser le mode opératoire nous donnant à volonté l'une ou l'autre oxime.

1° OXIME F 183°.

Cette oxime avait été préparée en utilisant un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude (10 molécules pour 1 molécule de cétone) et en prenant l'alcool ordinaire comme solvant.

Reproduisant ces conditions expérimentales, nous avons fait agir 7,7 gr. de $\text{ClH}, \text{NH}^2\text{OH}$ et 4,4 gr. de soude sur une solution de 3,1 gr. de cétone F 122° dans 24 cc. d'alcool;

l'oxime F 183° étant très peu soluble dans l'alcool même bouillant, se trouvait donc dans les premiers dépôts cristallins.

Or, sur 14 essais, nous avons observé quatre fois l'apparition d'oxime F 183° avec des rendements de 0,5 %, 0,7 %, 30 % et 33 %. Après ce dépôt d'oxime F 183°, on recueillait un corps fondant à 114°; c'est une forme cristalline de l'oxime F 90°, ainsi que l'a mis en évidence M. Cornubert. Les dix autres essais nous ont donné uniquement l'oxime F 114° (avec un rendement moyen de 80 %).

Devant ces résultats plus que médiocres, nous avons entrepris une étude systématique. Nous avons porté le temps de chauffage de deux heures à 10 heures en conservant les proportions de 10 molécules de $\text{ClH NH}^2\text{OH}$ et de soude pour une de cétone. Sur 7 essais, nous avons obtenu une seule fois l'oxime F 183° avec un rendement de 1 %, tandis qu'on recueillait l'autre oxime avec 80 % de rendement.

A la suite de ces expériences, la durée de chauffe ne paraissant pas être un facteur essentiel pour l'obtention de l'oxime F 183°, nous avons fait varier la concentration de la soude employée en la faisant passer de 5 à 30 molécules pour une molécule de cétone.

Nous avons gardé identique la concentration du chlorhydrate d'hydroxylamine dans tous les essais et égale à 10 molécules pour une molécule de cétone F 122°.

La tableau qui suit résume les résultats obtenus.

Nous avons opéré sur 3,1 gr. de cétone F 122° (1 molécule), 7,7 gr. de $\text{ClH NH}^2\text{OH}$ (10 molécules) en solution dans 30 cc. d'alcool ordinaire. On maintenait le reflux pendant deux heures; puis on précipitait la solution dans l'eau.

CONCENTRATION de la soude	NOMBRE d'essais	RENDEMENTS EN OXIME	
		F 183°	F 114°
5 molécules	1		60 %
7,5 —	1		70
12,5 —	1		65
15 —	3	a) 0,60 gr. soit 18 %	45
		b) 1 gr.	35
		c) 1,4 gr.	32
17,5 —	2	a) 0	85
		b) 0,45 gr.	70
20 —	3	a) 0,9 gr.	62
		b) 1 gr.	55
		c) 2,4 gr.	8
22,5 —	1	1,1 gr.	52
30 —	6	a) 2,2 gr.	12
		b) 2 gr.	10
		c) 2,5 gr.	5
		d) sur 9 gr. de cétone F 122° soit 77 %	9
		e) sur 16 gr. de cétone F 122° soit 80 %	6
		f) sur 36 gr. de cétone F 122° soit 85 %	3

Cette systématique nous montrait que pour être sûr d'atteindre l'oxime F 183° avec un rendement de l'ordre de 75-80 % il fallait au moins utiliser 20 molécules de soude pour une de cétone en conservant les conditions mentionnées plus haut.

Ce tableau venait à l'appui d'une idée émise par MM. Cornubert et De Demo, d'après laquelle l'oxime F 90° se transposerait en oxime F 183° sous l'influence d'un excès de soude. Mais voulant appliquer les résultats de cette étude à la préparation d'importantes quantités d'oxime F 114°, nous nous sommes placé dans des conditions telles que nous n'avions jamais observé la formation d'oxime F 183°. Or, cette oxime apparut avec des rendements importants, comme on peut en juger d'après ces chiffres.

POIDS de cétone employée	POIDS de $\text{CH}_3\text{Nn}^2\text{OH}$	POIDS de soude	POIDS d'oxime F 183°	POIDS d'oxime F 114°
15 gr. soit 1 mol.	37 gr. soit 10 mol.	15 gr. soit 7 mol.	5 gr. rend. 32 %	8 gr. rend. 52 %
62 gr. soit 1 mol.	77 gr. soit 10 mol.	44 gr. soit 5 mol.	40 gr. rend. 61 %	14,6 gr. rend. 28 %
62 gr. soit 1 mol.	58 gr. soit 7,5 mol.	44 gr. soit 5 mol.	45 gr. rend. 70 %	23 gr. rend. 30 %

La systématique nous a donc permis de déterminer les conditions suffisantes d'obtention de l'oxime F 183°, mais non les conditions nécessaires, puisqu'en employant des conditions de concentration en soude nettement inférieures à 30 molécules, nous avons pu préparer cette oxime.

Nous avons aussi retrouvé l'oxime F 183° lorsque nous avons fait des oximations sur les produits obtenus dans la préparation des alcools tertiaires. Voulant éliminer la cétone F 122° ou F 55° qui n'avait pas réagi sur l'iodure de méthyl-magnésium et qui était dissoute dans l'huile obtenue et pouvait en gêner la cristallisation, nous avons fait réagir 20 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 20 molécules d'acétate de soude sur une molécule de cétone. On chauffait pendant une heure au reflux. Dans ces conditions, MM. Cornubert et De Demo avaient obtenu l'oxime F 183° à partir de la cétone F 55° avec un rendement théorique, mais avec la cétone F 122° n'avaient recueilli que 5 % d'oxime F 183°. En présence des magnésiens, nous avons eu l'oxime F 183° avec un rendement de 15 % à partir de la cétone F 122°. Nous pouvons donc craindre que l'action des magnésiens sur les cétones F 122° et F 55° ait favorisé une légère transposition, décelée par les résultats de l'oximation.

Oxime F 183°. — Cette oxime F 183° se présente sous la forme d'une poudre très fine, très peu soluble dans

l'alcool ordinaire, même bouillant; elle n'est très soluble que dans le benzène chaud, qui est le solvant utilisé pour sa purification. Sa solubilité dans l'acide acétique est faible, mais non négligeable; nous avons en effet utilisé des solutions acétiques d'oxime F 183° lorsque nous avons tenté son hydrogénation au platine.

2° OXIME F 114°.

Nous l'avons préparée avec un très bon rendement en opérant en milieu hydro-alcoolique (alcool à 80 %), en employant une molécule de cétone F 122°, deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,9 molécule de soude et en chauffant au reflux pendant une heure.

Un premier essai sur 14 gr. de cétone nous a donné l'oxime F 114° avec un rendement théorique. Un autre nous a donné avec un rendement de 90 % une oxime qui immédiatement après sa précipitation dans l'eau a fondu à 52°-60°, mais a durci avec le temps et s'est transformée après purification dans l'alcool en oxime fondant à 114°.

Mais pour l'amener à ce point de fusion, il est nécessaire de faire un assez grand nombre de purifications par suite de la facilité avec laquelle cette oxime prend une forme pâteuse.

Un autre essai effectué avec 10 gr. de cétone F 122° (soit une molécule) pour 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2,5 gr. de soude (soit 2 mol.), nous a donné 5 gr. d'oxime F 183° et 3 gr. d'oxime F 114°.

Enfin nous avons employé l'acétate de sodium (2 mol.) et le chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol.) pour une molécule de cétone, nous avons obtenu avec un rendement de 75 % l'oxime F 114°.

Nos observations se superposent donc à celles de M. De Demo; avec la soude, nous ne sommes pas maître de la réaction et nous obtenons l'une ou l'autre oxime sans pouvoir orienter la réaction.

3° OXIME F 92°.

Utilisant la méthode indiquée par MM. Cornubert et Borrel, qui employaient le sel de Crismer ($\text{Cl}^2\text{Zn}, 2\text{NH}^2\text{ON}$) pour obtenir cet oxime F 92°, nous n'avons isolé que l'oxime F 114°.

On chauffait au reflux pendant 9 heures, 3 gr. de dibenzyl-cyclohexanone F 122° avec 1,1 gr. de sel de Crismer en solution dans 40 cc. d'alcool ordinaire. Nous avons obtenu 0,5 gr. de cétone F 122° inaltérée et 2 gr. d'oxime F 114°.

Nous avons alors préparé cinq fois du sel de Crismer dans l'espoir d'en trouver un qui nous donnerait l'oxime F 92° cherchée, mais nous avons toujours obtenu l'oxime F 114°. Les purifications du produit brut qui fondait à 100°-105° ont été laborieuses et nous n'avons pu obtenir que des points de fusion voisins de 111°-112°, mais le point de fusion du mélange de cette oxime avec l'oxime F 114° étant de 112°-113°, nous étions donc en présence d'oxime F 114°.

Enfin, nous avons fait une oximation par le sel de Crismer dans un laboratoire voisin afin d'échapper aux poussières d'oxime F 114° qui pouvaient amorcer la réaction dans ce sens, mais le résultat fut identique, nous n'avons cette fois encore obtenu que l'oxime F 114°.

M. Cornubert a montré que cette oxime F 114° est une forme cristalline de l'oxime F 92°.

B. — Amines.

L'hydrogénation des deux oximes F 183° et F 114° ainsi préparées a été tentée d'une part en milieu alcalin (par le sodium et l'alcool isoamylique, car avec l'alcool

éthylque on retrouve l'oxime inaltérée); d'autre part, en milieu acide (par le platine en opérant en solution acétique).

1° OXIME F 183°.

a) *Par le sodium et l'alcool isoamylique.*

Un gramme d'oxime F 183° est dissous dans 25 cc. d'alcool isoamylique technique ($E = 129^{\circ}\text{--}132^{\circ}$), puis on porte la solution au reflux et on introduit le sodium par petits fragments (on utilisait 2 gr. de sodium, soit six fois la quantité théoriquement nécessaire).

On maintient le reflux jusqu'à disparition complète du sodium, ce qui demande environ 1 h. 30. La solution refroidie est reprise par l'eau qui détruit l'amylate de sodium, puis on extrait à l'éther qui dissout l'amine et l'alcool isoamylique. Après séchage sur sulfate de sodium, on distille sous vide à 60° l'éther et la plus grande partie de l'alcool isoamylique. On reprend par l'acide acétique, qui donne un acétate d'amine, puis on ajoute de la soude à 10 % jusqu'à prise en masse de la solution. A cet instant, la neutralité n'est pas atteinte, on a une masse blanche spongieuse, soluble dans l'eau bouillante, et qu'on purifie très aisément par ce moyen.

Après reprise à l'alcool ordinaire, on a un corps fondant à 144° que l'analyse a montré être l'acétate d'amine, $\text{CH}_3\text{COOH.C}^{20}\text{H}^{25}\text{N}$. Le rendement en acétate d'amine s'est élevé à 60 %.

x) *Dosages.* — Carbone hydrogène sur le corps F 144° :

1° Matière . . .	0,2291	}	soit	{	H % = 8,77
H ² O.	0,1796				
CO ²	0,6515				
2° Matière . . .	0,3024	}	soit	{	H % = 8,73
H ² O.	0,2387				
CO ²	0,8565				

$$\text{Calculé pour } \text{CH}_3\text{COOH}, \text{C}^{20}\text{H}^{25}\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H \%} = 8,62 \\ \text{C \%} = 77,87 \\ \text{N \%} = 4,13 \end{array} \right.$$

β) *Dosages d'azote.* — La recherche d'azote ayant été positive sur cette matière, nous avons fait trois dosages d'azote qui concordent bien :

1 ^o Mat. 0,1911	vol. 7 ^{cm} 3,5	t = 18 ^o	H _{13^o} 743,2	N = 4,20 %
2 ^o Mat. 0,2813	vol. 10 ,6	t = 18 ^o 8	H _{14^o} 741	N = 4,19
3 ^o Mat. 0,2304	vol. 9	t = 22 ^o 7	H _{20^o} 741.8	N = 4,26

Cette dernière analyse a été faite sur la matière reprise à l'alcool absolu pour être sûr de son état de siccité.

La concordance de ces trois dernières analyses étant bonne, nous sommes bien en présence d'un acétate d'amine. Mais si la purification de ce sel d'amine était facile, il n'en a pas été de même de l'amine.

Nous avons versé une solution de soude à 10 % jusqu'à basicité constatée dans la solution aqueuse, portée à 70°, du sel d'amine. On voit alors une huile surnager qui se prend à froid en une masse qui a été purifiée, mais difficilement dans le benzène, puis dans l'éther de pétrole; nous l'avons isolée fondant à 57°.

Mise à sécher dans le vide sulfurique, puis dans le vide en présence de chlorure de calcium en vue d'une analyse, nous l'avons vue se liquéfier lentement, puis se reprendre en masse très lentement, lorsqu'on la ramenait à l'air libre.

Une *analyse* sur la portion liquide nous a donné :

Matière	0.2156	} soit	{	H % = 9,05
H ² O	0.1757			C % = 85,65
CO ²	0,6771			
Calculé pour C ²⁰ H ²⁵ N.			{	H % = 9,03
			{	C % = 86,02

Puis, partant soit de la portion liquide, soit de la portion solide, nous avons fait retour à l'acétate d'amine qui, purifié, a fondu à 142° comme précédemment, le mélange avec le corps initial fondant à 142°.

b) *Par le platine en solution acétique.*

Nous avons dissous 5 gr. d'oxime F 183° dans 160 cc. d'acide acétique cristallisable, et, après addition de 3 gr. de platine, nous avons fixé 700 cc., ce qui durait 3 heures, mais nous avons retrouvé 3,1 gr. d'oxime inaltérée à côté d'huiles brunâtres incristallisables, d'où nous n'avons pu tirer aucune amine ou sel d'amine.

Huit fois l'essai a été tenté, mais sans succès. Nous avons alors utilisé l'hydrogénation sous 30 kilos d'hydrogène, suivant la technique utilisée lors de la préparation des alcools F 94° et F 73°, mais sans plus de succès; nous avons retrouvé à côté d'oxime F 183° inaltérée, des huiles dont nous n'avons pu extraire d'amine.

Dans un dernier essai, nous avons ajouté 5 cc. d'acide chlorhydrique fumant à la solution de 2 gr. d'oxime F 183° dans 50 cc. d'alcool acétique; après 24 heures d'agitation, en changeant deux fois le platine, le volume fixé sous 30 kilogr. était infime. Nous n'avons retrouvé que l'oxime F 183°.

2° OXIME F 114°.

a) *Par le sodium et l'alcool isoamylique.*

Employant la même préparation que dans le cas de l'oxime F 183°, nous avons obtenu un acétate d'amine qui, purifié par l'eau bouillante, puis par l'alcool, a fondu à 164°-165°. Le rendement en acétate est voisin de 60 %.

Un dosage d'azote nous a donné :

Analyse.

Matière 0 2046 V = 7,9 t = 22° H₁₉⁰ = 741,6 N = 4,23 %
 Calculé pour C²²H²⁹O²N N = 4,13 %

Nous avons atteint l'amine elle-même en neutralisant par une solution de soude à 10 % le sel d'amine et en portant à 70°. Nous obtenons une huile qui ne se solidifie pas après 5 mois.

Une *analyse* de cette huile nous a donné :

Matière	0,1853	}	soit	{	H % = 8,99
H ² O	0,1490				C % = 86,20
CO ²	0,5857				
Calculé pour C ²⁰ H ²⁵ N.				{	H % = 9,03
					C % = 86,02

Puis le retour à l'acétate d'amine F 163° a été obtenu en versant une goutte d'acide acétique cristallisable sur une goutte de cette huile; le mélange, avec le corps initial fondant à 163° fond à 162°; c'est donc bien le sel d'amine primitif que nous retrouvons.

b) *Par le platine en solution acétique.*

Nous avons opéré à la pression ordinaire sur 5 gr. d'oxime F 114° dissous dans 60 cc. d'acide acétique. Le volume à fixer de 770 cc. était absorbé en 9 à 11 heures. Nous avons obtenu en moyenne 6,7 gr. d'acétate d'amine à partir de 5 gr. d'oxime, soit un rendement de 90 % en acétate d'amine.

Par purification dans l'alcool, où il cristallise sous forme fibreuse, ce corps fond à 170°. (Le mélange avec le corps précédent, fondant à 162°, a fondu à 155°-158°.)

Une *analyse* sur ce corps donne :

Matière	0,1892	} soit	{	H % = 9,08
H ² O	0,1546			C 90 = 77,28
CO ²	0,5362			
Calculé pour C ²² H ²⁹ O ² N			{	H % = 8,62
			{	C % = 77,87

2° Dosage d'azote.

Matière. 0,2610 V = 9,6 cm³ T = 14° H₁₂° = 751° N % = 4,24
Calculé 4,13

Nous avons atteint l'amine elle-même par addition, à chaud, d'une solution à 10 % de soude dans la solution d'acétate d'amine; c'est une huile qui s'est prise en masse à l'air libre, mais s'est liquéfiée dans le vide avec CaCl².

Une analyse nous montre que nous sommes bien en présence d'une amine.

Analyse.

Matière	0,2231	} soit	{	H % = 9,30
H ² O	0,1869			C % = 85,48
CO ²	0,6993			
Calculé pour C ²⁰ H ²⁵ N			{	H % = 9,03
			{	C % = 86,02

Ici encore, nous avons fait retour au sel d'amine à partir de la portion liquide, et nous avons obtenu, après purification, un corps identique à l'acétate F 170°.

Nous avons donc isolé, à partir de l'oxime F 183°, un seul acétate d'amine, alors que l'oxime F 114° nous a fourni deux acétates d'amine différents entre eux et différents du précédent.

CHAPITRE VII

α α' DIBENZYL-CYCLOHEXANONE F 103°

Cette cétone, obtenue tout d'abord par MM. Cornubert et Borrel (*Bull.*, 1929 (4), t. 45, p. 1148), lors d'une hydrogénation au platine de dibenzylidène-cyclohexanone F 118°, n'a jamais été retrouvée dans ces conditions. Elle a été ensuite retrouvée par benzylation de l' α benzyl-cyclohexanone, par MM. Cornubert et Maurel et Sarkis, et ainsi obtenue avec un rendement de 1 % (*Bull.*, 1931, t. 49, p. 1514 et 1935, t. 2, p. 204).

Nous avons refait huit essais d'hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone, en utilisant l'éther comme solvant, mais sans résultat, et n'avons retrouvé que la cétone F 122°. Nous avons utilisé des platines d'activité et d'état de fatigue différents, en particulier un catalyseur ayant hydrogéné 60 gr. de cétone F 55° en dihexahydrobenzyl-cyclohexanol et un autre qui n'avait jamais été utilisé, donc un platine fatigué et un platine neuf.

Nous avons alors utilisé l'acide acétique comme solvant du corps F 118° et avons employé un platine ayant totalement hydrogéné 80 gr. de cétone F 55° et 60 gr. de cétone F 122°. Nous n'avons obtenu que la cétone F 122° à côté de 0,4 gr. d'huiles, à partir de 4 gr. de corps F 118°.

Dans un autre essai, utilisant le même platine, on opérait sur 4 gr. de corps F 118° dissous dans 100 cc. d'éther anhydre saturé d'ammoniac; on a retrouvé 2,5 gr.

de cétone F 122° à côté de 1,4 gr. d'huile. Tous ces essais avaient lieu à froid et sous une pression d'un mètre d'eau.

Nous avons alors abandonné cette méthode et avons cherché à préparer l' $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclohexanone F 103° par benzylation de la cyclohexanone, par le procédé de MM. Cornubert et Maurel.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, terminé par une soupape à mercure, on introduit 1.200 cc. d'éther anhydre et 40 gr. d'amidure de sodium, puis, par portions, 100 gr. de cyclohexanone; lorsque l'ammoniac ne se dégage plus à froid, on chauffe pendant deux heures au reflux, puis on introduit par petites portions 175 gr. de bromure de benzyle redistillé; on chauffe encore pendant deux heures, puis on détruit par des traces d'eau l'amidure de sodium n'ayant pas réagi. On acidifie par l'acide sulfurique à 10 %, neutralise au carbonate de sodium, sèche et distille sous vide en conservant la portion 140°-160° qui contient l' α benzyl-cyclohexanone, dont on obtient 90-100 gr., le rendement est de 50-52 %.

On purifie cette cétone par passage à l'état de semi-carbazone. A 10 gr. d' α benzyl-cyclohexanone brut dissous dans 50 cc. d'alcool ordinaire, on ajoute 6,5 gr. de chlorhydrate de semi-carbazone (1,1 mol.) dissous dans 5 cc. d'eau et 4,6 gr. d'acétate de sodium (1,1 mol.), dissous dans 5 cc. d'eau. On chauffe à 80° pendant 5 minutes et laisse refroidir; un abondant dépôt de semi-carbazone se forme, après purification dans l'alcool elle fond à 167°-170°. A partir de 150 gr. d' α benzyl-cyclohexanone passant entre les températures de 140° et 160°, on obtient 150 gr. de semi-carbazone F 167°, le rendement est de 70 %.

Pour faire retour à l' α benzyl-cyclohexanone, on chauffe pendant une heure 100 gr. de semi-carbazone avec 500 cc.

d'acide sulfurique à 10 %. Après neutralisation et extraction à l'éther, la distillation sous un vide de 11 mm. de mercure donne avec 90 % de rendement l' α benzyl-cyclohexanone pure, passant à 150°-151°, qui cristallise en gros cristaux fondant à 30°-32°.

Cette cétone est à nouveau benzylée dans un ballon où se trouvent 11 gr. d'amidure de sodium et 500 cc. d'éther anhydre, on verse lentement 40 gr. de benzyl-cyclohexanone; après un reflux de deux heures, on ajoute 40 gr. de bromure de benzyle et on chauffe pendant deux heures. Après le traitement habituel, on distille sous vide et on obtient les fractions suivantes :

De 0° à 133° . . .	6 gr.	palier vers 122°-126°
133° à 216° . . .	12 gr.	165°
215° à 230° . . .	37 gr.	220°-222°
Au delà	7 gr.	

La portion 215°-230°, la plus importante, est une huile très visqueuse, de couleur jaune; on l'obtient avec un rendement de 60 %.

Elle est reprise par l'alcool, qu'on porte à 50°; un premier dépôt de 0,2 gr. fond à 118°-119°, après purification on l'amène à 121°; le corps est identique à l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone F 122°.

Le dépôt suivant est formé d' $\alpha\alpha$ dibenzyl-cyclohexanone F 53°.

Nous avons repris trois fois ce mode opératoire en n'utilisant que du bromure de benzyle fraîchement distillé, passant entre 197° et 200°, mais sans plus de succès. Nous n'avons jamais obtenu que la cétone F 122°, qui, en mélange avec un échantillon de cétone F 103°, a fondu à 91°-92°.

Possédant un échantillon de cette cétone F 103°, laissé par nos prédécesseurs, nous avons essayé d'en faire l'alcool secondaire par réduction au sodium et à l'alcool¹.

Sur 0,3 gr. de corps F 103° dissous dans 25 cc. d'alcool absolu, nous avons fait réagir 0,25 gr. de sodium; la température n'a pas dépassé 50°. Après traitement d'usage, nous avons retrouvé la cétone F 103° inaltérée. Nous avons alors repris cet essai en utilisant 10 atomes de sodium (soit 0,5 gr.) pour une molécule de cétone, mais sans plus de succès; on retrouve la cétone initiale F 103°.

Essai concernant l' α' benzylidène α benzyl-cyclohexanone.

N'ayant employé qu'une très faible partie de l' α benzyl-cyclohexanone Eb₇₆₀ 151°, obtenu en vue de la synthèse de l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone F 103°, nous en avons utilisé 10 gr. à préparer l' α' benzylidène α benzyl-cyclohexanone pour voir si cette substance est susceptible de se polymériser comme le fait le dérivé correspondant de la cyclopentanone.

Pour la préparer, on condense à froid 10 gr. d' α benzyl-cyclohexanone avec 9,2 gr. d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillée, en présence de méthylate de sodium, obtenu en ajoutant 8 gr. de sodium dans 100 cc. d'alcool méthylique.

Après un contact de deux jours, on obtient 8,3 gr. d'un corps fondant brut à 74°, qu'une purification dans l'alcool ordinaire a amené à fondre à 76° (Rendement : 56 %). Cinq grammes de ce corps ont été soumis pendant trois mois de travail, soit environ 1.000 heures effectives, à l'action des rayons ultra-violets obtenus à l'aide d'une lampe Philipps, la surface était renouvelée par brassage tous les deux jours.

On suivait la transformation par la variation du point de fusion, qui, en 4 jours, est passé de 76° à 74°-76°. Au bout de 19 jours, la fusion se fait en deux temps; un

palier très important s'observe entre 73° et 75° puis le reste de la matière fond vers 130°. La durée de ce deuxième palier croît avec la durée de l'irradiation. La matière prend un aspect vitreux.

Après trois mois, la masse vitreuse a été épuisée à l'alcool froid; nous en avons isolé 1,4 gr. d'un corps insoluble dans l'alcool ordinaire et peu soluble dans le benzène; ce dernier nous a servi à le purifier; il a fondu à 224° (Rendement : 14 %).

M. Strébel ayant étudié un phénomène analogue avec l' α benzylidène α' benzyl-cyclopentanone, nous avons, comme lui, soumis le corps F 224° à une ébullioscopie dans le benzène en dissolvant 1,40 gr. de ce corps F 224° dans 100 gr. de benzène. Il n'a pas été possible d'observer de modification de la température d'ébullition; il s'agit donc d'un polymère d'ordre assez élevé. (Une variation de température de 3 à 4 centièmes de degré, parfaitement décelable, aurait correspondu à un polymère d'ordre 4.)

Nous avons récupéré le corps F 224° de sa solution benzénique et une analyse nous a donné les résultats suivants :

Matière	0,1931	} soit {	H % = 7,48 C % = 86,56
H ² O	0,1302		
CO ²	0,6129		
Calculé pour C ²⁰ H ²⁰ O.		{	H % = 7,30 C % = 86,91

Nous sommes donc en présence d'un polymère de la benzylidène-benzyl-cyclohexanone, mais il faut remarquer que cette polymérisation est beaucoup plus pénible que celle de la benzylidène α benzyl-cyclopentanone.

DEUXIÈME PARTIE

Étude comparée des $\alpha\alpha'$ dibenzyl et des $\alpha\alpha'$ ditolyl-cyclohexanones.

Nous avons cherché à étendre les notions d'équilibre entre cétones stéréoisomères acquises avec les $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° à d'autres diaryl-cyclohexanones du même type.

A. — Nous avons choisi l'aldéhyde paratoluique à partir de laquelle nous avons préparé la diparatolylidène-cyclohexanone en utilisant le même mode opératoire que pour la dibenzylidène cyclohexanone.

Dans le mélange de 10 gr. d'aldéhyde paratoluique et de 4,1 gr. de cyclohexanone, on verse une solution de 1,6 gr. de soude dans 20 gr. d'eau, auquel on ajoute 40 cc. d'alcool ordinaire.

Après un temps généralement plus long que pour la dibenzylidène-cyclohexanone, on voit apparaître de longues aiguilles jaune vert qui, purifiées dans l'alcool, ont fondu à 162°-163°.

La précipitation totale exige 24 heures et les rendements sont de 82-87 %; mais un essai fait sur 100 gr.

d'aldéhyde paratoluique a donné un rendement très inférieur et voisin de 50 %. On a donc intérêt à opérer sur plusieurs essais ne dépassant pas 10 grammes d'aldéhyde et à les joindre ensuite.

Analyse.

Matière	0,1965	} soit	{	H % = 7,45
H ² O	0,1308			C % = 87,52
CO ²	0,6306			
Calculé pour C ²³ H ²² O			{	H % = 7,34
				C % = 87,42

Lors de cette condensation, nous n'avons obtenu qu'une seule ditolylidène-cyclohexanone F 163°.

B. — Hydrogénation de la ditolylidène-cyclohexanone F 163°.

Cette hydrogénation, faite en présence de nickel formique a été conduite dans les mêmes conditions que celle de la dibenzylidène-cyclohexanone.

Opérant sur des fractions de 10 gr., l'hydrogénation a paru plus rapide que celle de l'homologue inférieur F 118°; on fixait en effet 1.400 cc. en 35-37 minutes, mais cette grande vitesse peut être due à la valeur exceptionnelle du catalyseur.

A la suite de cette hydrogénation, nous avons obtenu, avec 70 % de rendement, un corps fondant à 114°, se présentant sous forme de longues aiguilles nacrées, à côté de 5 % d'un corps plus soluble dans l'alcool et qui a fondu à 85°-87°. Il restait une importante fraction d'huiles brun rouge sentant l'aldéhyde paratoluique (25 %). Le mélange corps 112°, corps 87°, est pâteux à 78°, coule à 80°, et est clair entre 90° et 100°. Ce sont donc bien des corps différents.

Des analyses des corps F 114° et F 87° nous ont permis d'affirmer que nous étions bien en présence de ditolyl-cyclohexanone.

CORPS F 114°.

Analyse.

Matière	0,2373	} soit	{	H % = 8,54
H ² O	0,1826			C % = 85,83
CO ²	0.7468			
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O		}		H % = 8,49
				C % = 86,27

CORPS F 87°.

Analyses.

1° Matière	0,2701	} soit	{	H % = 8,67
H ² O	0,2108			C % = 85,84
CO ²	0,8501			
2° Matière	0,2451	} soit	{	H % = 8,71
H ² O	0,1921			C % = 85,93
CO ²	0,7722			

Les résultats de cette hydrogénation se trouvent donc comparables en tous points à ceux obtenus lors de l'hydrogénation de la dibenzylidène-cyclohexanone, sauf toutefois en ce qui concerne le corps fondant bas, qui est obtenu dans ce cas avec un rendement très faible.

C. — Équilibre entre les cétones F 114° et F 87°.

a) ACTION DE LA TEMPÉRATURE.

Le rendement en $\alpha\alpha'$ ditolyl-cyclohexanone F 87° étant très faible lors de l'hydrogénation du corps F 163°, nous avons cherché à l'obtenir avec un plus fort pourcentage en utilisant la méthode qui nous avait donné satisfaction dans la série dibenzyl-cyclohexanique. Nous avons uti-

lisé la distillation sous vide de la cétone F 114° et notre espoir n'a pas été déçu.

Distillant 18 gr. de corps F 114°, après un préchauffage de deux heures à la température de 263°-265° sous un vide de 17 mm. de mercure, et après reprise du distillat par l'alcool ordinaire, nous avons séparé 9,6 gr. de corps F 114° de 7,6 gr. de corps F 85°. Il restait 0,6 gr. d'huile (soit 3,4 %).

Nous avons donc obtenu le corps F 85° avec un rendement de 43 %, à côté de 54 % de corps F 114°.

Plus encore que dans le cas de la cétone F 55°, la distillation sous vide avec préchauffage se montre comme la seule méthode pratique d'obtention du corps F 87°, avec un rendement commode. La quantité du corps F 87° qui nous était nécessaire a été évidemment préparée de cette façon.

Une autre distillation avec préchauffage de deux heures à 273° sous 30 mm. de mercure a été faite sur 9,2 gr. du corps F 85°; nous avons obtenu, après distillation de 8,65 gr. d'une matière qui, reprise par l'alcool ordinaire, nous a fourni 4,85 gr. de corps F 114°, 3,75 de corps F 85° et 0,20 gr. d'huiles, soit 55 % de corps F 114° à côté de 42 % de corps F 85° et de 2,5 % d'huiles.

Le tableau qui suit résume les résultats des distillations avec préchauffage de deux heures :

A PARTIR DU CORPS F 114°			A PARTIR DU CORPS F 85°		
Poids total du distillat.	17,8 gr.			8,65 gr.	
dont 9,6 gr. de F 114°	soit 54 %		4,85 gr. de F 114°	soit 55 %	
7,6 gr. de F 85°	soit 44 %		3,75 gr. de F 85°	soit 42 %	
0,6 gr. d'huiles	soit 3,4 %		0,20 gr. d'huiles	soit 2,3 %	

Nous voyons que nous sommes bien en présence d'un équilibre entre les deux ditolyl-cyclohexanones F 85° et F 114°; devant ces résultats, nous avons essayé de faire intervenir des réactifs chimiques.

b) ACTION DES RÉACTIFS CHIMIQUES.

Nous avons fait agir l'éthylate de sodium et l'acide chlorhydrique afin de rechercher si l'équilibre décelé lors des distillations se retrouvait sous l'influence des réactifs chimiques comme dans le cas des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones.

a) Ethylate de sodium.

Nous avons opéré sur 2 gr. de corps F 114° dissous dans 30 cc. d'alcool absolu auxquels on a ajouté 2 cc. d'une solution de 0,3 gr. de sodium dans 100 cc. d'alcool absolu (soit 0,006 gr. de sodium). Après avoir porté au reflux pendant 2 heures, nous avons retrouvé 1,49 gr. de corps F 114°, 0,54 gr. de corps F 85°, et 0,10 gr. d'huiles, soit :

70 % de corps F 114°
25 % de corps F 85°
4,5 % d'huiles

Ces conditions opératoires (durée de chauffage et concentration de l'éthylate de sodium) ont été calquées sur les essais de transposition des cétones F 122° et F 55°.

Répétant cet essai sur 2 gr. de corps F 85°, nous avons, dans les mêmes conditions, obtenu 1,40 gr. de corps F 114°, 0,55 gr. de corps F 85° et 0,10 gr. d'huiles, soit :

67 % de corps F 114°
27 % de corps F 85°
5 % d'huiles

Ici encore, nous sommes en présence d'un équilibre très net entre les corps F 114° et F 85°, sous l'influence transposante de l'éthylate de sodium.

β) Action de l'acide chlorhydrique.

Nous avons fait un premier essai sur 2 gr. des corps F 114° et F 85° mis en solution dans 50 cc. d'alcool ordinaire, auxquels on ajoutait 6 cc. d'une solution N/5 d'acide chlorhydrique. Après un chauffage au reflux de deux heures, nous avons retrouvé intégralement le corps F 114°; quant au corps F 85°, il a donné 0,40 gr. de corps F 114° à côté de 1,58 gr. de corps F 85° inaltéré. Ces conditions opératoires étaient identiques à celles employées lors des transformations des αα' dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°.

Nous remarquerons que s'il n'y a pas production d'un équilibre, le corps à point de fusion bas a tendance à se transformer plus vite que le corps à haut point de fusion, comme on l'observe d'ailleurs dans le cas des αα' dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°.

Nous avons alors refait ces essais en en modifiant les conditions :

Dans les solutions de 2 gr. de corps F 114° et F 85° dans 60 cc. d'alcool ordinaire, nous avons ajouté 10 cc. d'acide chlorhydrique normal (soit 0,365 gr. de HCl au lieu de 0,044 gr. de HCl) et nous avons porté la durée du chauffage au reflux de 2 heures à 4 heures. Dès la fin du chauffage, on neutralise par CO^3Na^2 . Après précipitation dans l'eau, on extrait à l'éther et on trouve :

A PARTIR DU CORPS F 114°		A PARTIR DU CORPS F 85°	
1,45 gr. F 114°	soit 72 %	1,43 gr. F 114°	soit 71 %
0,53 gr. F 85°	soit 26 %	0,55 gr. F 85°	soit 27 %
0,05 gr. d'huiles	soit 3 %	0,05 gr. d'huiles	soit 2 %

Ici encore, nous retrouvons les deux cétones F 114° et F 85° en équilibre et les poids respectifs en équilibre semblent indépendants de la nature chimique de l'agent

de transposition, comme nous l'avions déjà constaté dans le cas des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°. Seule la distillation, dans le cas des $\alpha\alpha'$ ditolyl-cyclohexanones, comme dans le cas des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones, donne des équilibres où le rendement en corps à haut point de fusion est plus bas que la moyenne des rendements de ce même constituant dans les équilibres sous l'action d'un réactif chimique.

Le tableau suivant résume les résultats observés.

	CORPS F 114°	CORPS F 87°
Ethylate de sodium . . .	67-70 %	25-27 %
Acide chlorhydrique . . .	71-72 %	26-27 %
Distillation (265°)	54-55 %	42-44 %

CONCLUSION

1° Nous avons établi que les deux $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° sont des stéréoisomères et non des formes cristallines d'un même corps, car :

a) Les alcools tertiaires obtenus par action des magnésiens, sur l'une ou l'autre cétone, sont différents. En particulier les deux alcools tertiaires F 110° et F 111°, provenant de l'action du bromure de phényl-magnésium, quoique de point de fusion très voisins, sont deux corps totalement différents.

b) Les cétones et alcools obtenus par hydrogénation totale des cétones F 122° et F 55° sont de natures différentes; la fixation de 7 molécules d'hydrogène donne deux alcools F 92° et F 73° au départ de la cétone F 122° et un seul (F 58°-61°) avec la cétone F 55°. En admettant une structure plane pour le noyau cyclohexanique, la cétone F 122° serait l'isomère cis.

2° Nous voulions préparer une quantité suffisante de l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone F 103°. Malheureusement, le mode opératoire qui l'avait fournie jusqu'ici d'une façon constante, bien qu'avec un rendement très faible (moins de 1%), nous a donné de l' $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone F 122°; il en résulte que l'étude approfondie de ce corps F 103° n'a pu être faite et que nous ne pouvons garantir d'une façon absolue l'existence d'une troisième $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanone, résultat qui serait incompatible avec la représentation plane du noyau cyclohexanique.

3° Nous avons montré :

a) Qu'il existe un équilibre entre les $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55° qui se manifeste sous l'influence de divers réactifs (acide chlorhydrique, soude, éthylate de sodium) ou par effet de la température.

b) Que les $\alpha\alpha'$ diparatolyl-cyclohexanones donnent lieu aux mêmes phénomènes d'équilibre.

c) Qu'on peut également passer de l' $\alpha\alpha'$ dihexa-hydrobenzyl-cyclohexanone F 78° à un isomère liquide, par distillation, la transformation inverse étant produite par des réactifs chimiques. La difficulté d'hydrogénation de la cétone F 122° en cétone F 78° nous a empêché de préparer une quantité suffisante de corps F 78° et d'examiner d'une façon approfondie l'équilibre probable des deux $\alpha\alpha'$ dihexa-hydro-benzyl-cyclohexanones, que nous considérons comme étant des stéréoisomères, par analogie avec les résultats précédents.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	v
INTRODUCTION	3

PREMIÈRE PARTIE

Différenciation des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122°, F 103° et F 55°

CHAPITRE PREMIER. — <i>Obtention des corps F 122° et F 55°</i> .	21
CHAPITRE II. — <i>Etude des transformations mutuelles des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°</i>	30
CHAPITRE III. — <i>Action de divers organomagnésiens sur les cétones F 122° et F 55°</i>	40
CHAPITRE IV. — <i>Hydrogénation totale des dibenzyl-cyclohexanones F 122° et F 55°</i>	52
CHAPITRE V. — <i>Obtention et hydrogénation de la dihexahydrobenzylidène-cyclohexanone F 93°</i>	69
CHAPITRE VI. — <i>Oximes et amines des $\alpha\alpha'$ dibenzyl-cyclohexanones</i>	76
CHAPITRE VII. — <i>$\alpha\alpha'$ Dibenzyl-cyclohexanone F 103°</i> . .	87

DEUXIÈME PARTIE

Étude comparée des $\alpha\alpha'$ dibenzyl et des $\alpha\alpha'$ ditolyl-cyclohexanones

CONCLUSION	100
----------------------	-----

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

LES PERSELS

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 8 octobre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 9 octobre 1936.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

·MP. LORRAINE · RIGOT ET C^{ie} · NANCY
